T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Colette BERTINOTTI

STRUCTURES ET INTERACTIONS DANS LES COMPLEXES DE CYANURES D'OR Au^{I}-Au^{III}

Soutenue le 22 janvier 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	WYART	Président
	H.	CURIEN	
	J.	WINTER	Examinateurs
Mme	M.	LAMBERT	

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Colette BERTINOTTI

STRUCTURES ET INTERACTIONS DANS LES COMPLEXES DE CYANURES D'OR Au^{I}-Au^{III}

Soutenue le 22 janvier 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	WYART	Président
	H.	CURIEN	
	J.	WINTER	Examinateurs
Mme	M.	LAMBERT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur HERPIN, Chef des Services de Physique Générale, a bien voulu m'accueillir dans les laboratoires de l'Orme des Merisiers ; qu'il en soit vivement remercié. C'est dans le Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique que ce travail a été réalisé. Je suis particulièrement reconnaissante au Chef de Service Monsieur WINTER, du libéralisme et de la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard, me permettant ainsi de mener à bien cette étude.

Monsieur le Professeur WYART a accepté de diriger cette thèse et a bien voulu présider le jury devant lequel je présente ce travail ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes respectueux remerciements. Je suis profondément reconnaissante à Monsieur le Professeur CURIEN, Directeur Général du CNRS, qui a toujours su trouver le temps de s'entretenir avec moi de mes problèmes, assurant la continuité de mon travail, en dépit de ses très nombreuses responsabilités.

Je remercie vivement Madame LAMBERT, Professeur, d'avoir bien voulu se joindre aux membres du jury.

La partie optique du travail a été faite dans le laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline du Professeur MATHIEU qui a mis ses appareils à ma disposition ; je l'en remercie. Que Mademoiselle LEPOSTOLLEC qui m'a initiée aux méthodes expérimentales employées en infrarouge, trouve ici mes remerciements amicaux.

Les études structurales ont été réalisées dans le groupe de Rayons X où Monsieur JEHANNO et ses collaborateurs n'ont cessé de me prodiguer aide et conseils compétents tout au long de ce travail. En plus des remerciements habituels je désire leur témoigner ma chaleureuse amitié.

Les techniques de calculs utilisées ont fait l'objet de nombreuses et fructueuses discussions avec Monsieur TOURNARIE, qu'il en soit remercié ici.

Les problèmes traités nécessitent une étroite collaboration avec les chimistes. Le raisonnement rigoureux et l'intuition aigüe de Madame SAINT JAMES, joints à l'aide apportée par Madame CARCAILLET, m'ont été d'une grande aide ; je l'en remercie.

Dans la préparation du tirage de ce mémoire, j'ai bénéficié de la compétence proverbiale de Madame PORNEUF qui a accepté de relire ce texte ; je lui en suis très reconnaissante ainsi qu'à sa collaboratrice Mademoiselle DUBOST qui a assuré avec dextérité et gentillesse la frappe de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

PREMIERE PARTIE - DETERMINATIONS STRUCTURALES 4

INTRODUCTION 5

I - ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'AURICYANURE DE POTASSIUM MONOHYDRATE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 6

I.1 - Données cristallographiques 6

I.2 - Correction d'absorption 6

I.2.1 - Méthode utilisée 8

I.2.2 - Application et résultats 9

I.3 - Résolution de la structure 11

I.3.1 - Fonction de Patterson 11

I.3.2 - Densités électroniques 15

I.3.3 - Affinement 15

I.3.4 - Discussion des résultats 17

II - ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'AURICYANURE DE POTASSIUM MONOHYDRATE PAR LA DIFFRACTION DES NEUTRONS 19

II.1 - Enregistrements expérimentaux 19

II.2 - Traitement de l'information 19

II.2.1 - Corrections d'extinction secondaire 20

II.2.2 - Corrections d'absorption 24

II.2.3 - Traitement expérimental 29

II.2.4 - Discussion des résultats 29

II.3 - Résolution de la structure 32

II.3.1 - Séries de Fourier 32

II.3.2 - Affinement de la structure 34

II.3.3 - Comparaison des résultats obtenus par les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons 37

III - ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'AURICHLOROCYANURE DE POTASSIUM MONOHYDRATE PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X 39

III.1 - Données cristallines et expérimentales 39

III.2 - Résolution structurale et affinement 42

III.2.1 - Projection de la fonction de Patterson 42

III.2.2 - Densités et affinement 42

III.2.3 - Discussion des résultats 44

IV - ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE A VALENCE MIXTE : Au^{III} IODOCYRANURE - Au^{I} CYANURE (1 / 4) DE POTASSIUM DIHYDRATE 46

IV.1 - Données cristallines et expérimentales 46

IV.2 - Traitement de l'information 48

IV.2.1 - Dépouillement des enregistrements 48

IV.2.2 - Corrections d'absorption 49

IV.3 - Résolution de la structure 52

IV.3.1 - Interprétation de la fonction de Patterson à trois dimensions 52

IV.3.2 - Séries de Fourier 55

IV.3.3 - Affinements 56

IV.3.4 - Discussion des résultats 59

DEUXIEME PARTIE - RELATIONS STRUCTURE-INTERACTIONS ET PROPRIETES PHYSIQUES DANS LES COMPOSES A VALENCES MIXTES 60

INTRODUCTION 61

V - DESCRIPTIONS STRUCTURALES 64

V.1 - Structure de $K[Au(CN)_4]\,,H_2O$ 64

V.2 - Structure de $K[Au(CN)_2Cl_2]\,,H_2O$ 67

V.3 - Structure de $K_5[Au^{III}(CN)_2I_2\,,4\,Au^{I}(CN)_2]\,,2\,H_2O$ 69

V.4 - Isostructuralisme : structures en feuillets 76

V.4.1 - Comparaison des structures entre elles et avec d'autres complexes d'or 76

V.4.2 - Coordinence de l'or mono et trivalent 79

V.4.3 - Interactions susceptibles d'être créées dans des feuillets contenant les ions métalliques 81

VI - CLASSIFICATION DES COMPOSES A VALENCE MIXTE 83

VI.1 - Fonction d'onde associées à un système de symétrie octaédrique dont les sites diffèrent par l'état d'oxydation de l'élément métallique 83

VI.1.1 - Etat fondamental ψ'_o du système $A^{II}B_6^{III}$ 83

VI.1.2 - Etats excités ψ_K du système $A^{III}B^{II}B_5^{III}$ 84

VI.1.3 - Fonction d'onde de l'état fondamental réel 84

VI.2 - Expression du coefficient de mélange α de ψ'_o et ψ_ℓ pour $K = \ell$ 85

VI.3 - Discussion qualitative de la force des interactions 86

VII - RELATIONS ENTRE LE COEFFICIENT DE MELANGE α ET LES PROPRIETES PHYSIQUES 89

VII.1 - Principales caractéristiques des quatre classes 89

VII.1.1 - Propriétés optiques 89

VII.1.2 - Phénomène de transport électronique et magnétisme . 90

VII.1.3 - Quelques exceptions 92

VII.2 - Propriétés physiques "constitutives" du composé $K_5[Au(CN)_2I_2, 4\,Au(CN)_2], 2\,H_2O$ 94

VII.2.1 - Propriétés optiques 94

VII.2.2 - Conductivité électrique 98

VII.2.3 - Comparaison avec des composés analogues 98

CONCLUSION 101

APPENDICE I 103

APPENDICE II 105

APPENDICE III 106

APPENDICE IV 107

APPENDICE V 108

BIBLIOGRAPHIE 109

LEGENDES DES FIGURES 114

INTRODUCTION GENERALE

La plupart des complexes des métaux de transition sont connus, caractérisés depuis plus d'un siècle. Très tôt, Werner[91], Wolffram[93], Wells[90] ont été frappés par les couleurs anormalement sombres et brillantes, voire métalliques, de certains d'entre eux. C'est le cas d'une série d'oxalato-platinites oxydés ou, dès 1896, Werner[91] signale l'éclat métallique de ces complexes contenant Pt^{II} et Pt^{IV} et compare leur couleur à celle des bronzes de tungstène. C'est également le cas des sels rouges de platine de Wolffram[93] où le métal sous deux états de valence est introduit dès leur préparation. Nous citerons encore le sel de Wells $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$, noir de jais. Naturellement il existe des complexes fortement colorés sans que le métal soit engagé sous deux états de valence : le platinocyanure de magnésium $Mg[Pt(CN)_4]$, $7\,H_2O$ [16][56] rouge sombre, la diméthylglyoxime de nickel rouge[36], le sel de Magnus[3] vert en sont des exemples. Un grand nombre d'études optiques, bien résumées dans les articles de Miller[63][64], ont permis de mettre en évidence une interaction métal-métal, responsable des spectres "anormaux" que présentent ces composés. Bien que ces interactions soient très proches de celles que nous envisageons dans les composés à valences mixtes,et qu'une étude comparative serait très intéressante, ce problème dépasse le cadre de notre travail.

Les composés contenant un élément métallique sous deux états de valence différents présentent l'intérêt que leurs propriétés physiques sont rarement la somme des propriétés des ions métalliques pris séparément. L'interaction entre ces ions est responsable de ces changements, voire même de la création de propriétés inexistantes dans les ions constitutifs. C'est le cas des propriétés optiques que montrent les corps déjà cités. Hofmann et Höschele[44] avaient utilisé, dès 1915 l'expression de "couleur constitutive" pour décrire les cristaux dont les couleurs ne correspondaient pas uniquement à la somme des couleurs de leurs constituants. Wells[90] en 1922 "suppose que les atomes d'un métal à deux états de valence, dans la même molécule, opèrent constamment des échanges d'électrons au lieu de conserver des valences fixes individuelles ; on peut admettre que la lumière s'altère dans une certaine mesure en traversant ces molécules et produit des couleurs ou de l'opacité" et il prédit même que "l'activité électronique spontanée" doit provoquer un accroissement de la conductivité électronique.

Récemment, chimistes et physiciens ont redécouvert l'intérêt de tels composés. Krogmann[57] en 1968 a préparé toute une série de complexes du type $K_2[Pt(CN)_4]X_{0,3}\ 2,5H_2O$, où X = Cl, Br, ayant l'éclat métallique du cuivre. Leur étude structurale a montré que les plans $[Pt(CN)_4]$ s'empilaient perpendiculairement à la direction $\vec{c}$ et qu'ils sont distants de 2,88 Å. On ne peut distinguer entre Pt^{II} et Pt^{IV} puisque les atomes métalliques sont dans des sites équivalents cristallographiquement. Le composé $K_{1,6}[Pt(C_2O_4)_2]2,5H_2O$ [62] présente une structure analogue avec des distances Pt-Pt de 2,75 Å !... c'est-à-dire de l'ordre de celle que l'on trouve dans le métal. Si les complexes de platine étaient connus pour donner des structures colonnaires avec des distances Pt-Pt assez courtes : 3,68 Å dans $Na_2[Pt(CN)_4],3H_2O$ [17], 3,35 Å dans $K_2[Pt(CN)_4],3H_2O$[96], 3,13 Å dans $Mg[Pt(CN)_4],7H_2O$ [89], nous devons à Krogmann[54] d'avoir montré et expliqué qu'une oxydation partielle permet un rapprochement important des atomes de platine. Ces distances anormalement courtes, jointes au fait que l'élément métallique se trouve sous deux états de valence différents, pouvaient permettre de penser que d'autres propriétés du type électronique existaient.

Ces composés présentent effectivement des propriétés de conductivité électronique élevée le long de la chaîne métallique[56][65][9][53][66]. De telles propriétés, remarquables, mettent en évidence l'intérêt que peut présenter l'étude des complexes de métaux de transition[25].

Nous nous sommes intéressés à une série d'auro- et d'auricyanures dont certains contiennent des halogènes. L'or occupe, dans la troisième colonne du Tableau de Mendéléieff, la case juste à côté du platine. D'autre part, il est connu que les dérivés halogénés des complexes d'or donnent facilement des complexes à valence mixte[30][31][32][33].

Dans notre travail nous avons établi la structure de trois complexes de cyanure d'or ; d'abord sous forme d'un complexe de Au^{III}, puis d'un dérivé halogéné de Au^{III}, enfin d'un composé mixte Au^{I}-Au^{III} halogéné. Les déterminations expérimentales relatives aux trois cyanures suivants :

- l'auricyanure de potassium monohydraté $K[Au(CN)_4],H_2O$
- l'aurichlorocyanure de potassium monohydraté $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$
- l'auriiodocyanure-aurocyanure de potassium dihydraté $K[Au(CN)_2I_2, 4\,Au(CN)_2], 2\,H_2O$

font l'objet de la première partie. Dans le cas de l'auricyanure, par suite de l'ambiguïté sur la disposition des ponts hydrogène dans notre résolution aux rayons X, nous avons complèté l'étude par une détermination aux neutrons de la position des atomes légers.

Le principe structural de ces complexes s'est révélé très différent des composés linéaires du platine. Dans la deuxième partie sont examinées les structures et la relation structure-propriétés physiques. De la comparaison des corps que nous avons étudiés et des complexes d'or dont la structure est désormais connue il se dégage une famille isostructurale, au sens large, de composés cristallisant en feuillets type ionique. Puis nous abordons, à propos du composé iodé, les substances à valences mixtes. Après un bref rappel de la théorie de Robin et Day[74], qui relie l'étendue de la délocalisation électronique aux propriétés optiques, électroniques et éventuellement magnétiques de ces corps, nous effectuons un classement du composé $K_5[Au^{III}(CN)_2I_2, 4\,Au^{I}(CN)_2], 2\,H_2O$ à partir de ses propriétés physiques.

PREMIERE PARTIE

DETERMINATIONS STRUCTURALES

INTRODUCTION

Dans la série des complexes d'auro-auricyanures, dont nous avons entrepris l'étude, les dérivés halogénés ne correspondent pas à ceux qui sont décrits dans les ouvrages classiques de chimie [35][68]. Les préparations chimiques sont indiquées en Appendice I.

Leur étude structurale, par techniques de diffraction de rayons X ou de neutrons, ne pose aucun problème de principe quant à la résolution en elle-même ; les seules difficultés rencontrées au cours de ce travail portent sur les corrections d'absorption ainsi que sur les corrections d'extinction secondaire qui se sont révélées nécessaires dans le cas des études aux rayons X d'une part, et aux neutrons d'autre part. La méthode de l'atome lourd, pour les études aux rayons X, a été utilisée avec succès. Mais il ne faut pas perdre de vue que, si au départ elle facilite considérablement le travail, la présence d'une grande quantité d'atomes très lourds rend difficile la localisation d'atomes très légers, surtout lorsque ceux-ci sont situés dans leur voisinage immédiat. En effet, le phénomène de Gibbs, bien connu des cristallographes, rend encore plus délicate la détermination précise de leurs paramètres structuraux déjà imprécis par suite du mauvais contraste.

L'utilité des séries-différence, où l'on soustrayait l'or, s'est révélée moins intéressante que nous le pensions au préalable et surtout dans le cas où l'atome lourd est situé en position générale comme pour l'auricyanure de potassium. C'est pourquoi nous avons fait appel, pour résoudre complètement la structure cristalline de ce composé, aux neutrons, le rapport des grandeurs des sections efficaces des divers atomes entre eux étant plus favorable.

I - ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'AURICYANURE DE POTASSIUM MONOHYDRATE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I.1 - Données cristallographiques

L'auricyanure de potassium $K[Au(CN)_4],H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres, mesurés au compteur, sont les suivants :

$$a = 6,651 \pm 0,005 \text{ Å}$$
$$b = 7,12 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$c = 17,35 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

La densité mesurée est de 2,77 g/cm^3 (densité calculée : 2,81 g/cm^3). Le nombre de molécules dans la maille élémentaire est de 4. Des enregistrements photographiques ont été faits sur Weissenberg avec la radiation $Cu_{k\alpha}$ = 1,5418 Å .

Les réflexions (hoo) existant seulement quand h = 2n,
les réflexions (oko) existant seulement quand k = 2n,
les réflexions (ooℓ) existant seulement quand ℓ = 2n

conduisent au groupe d'espace $P_{2_1}2_12_1$.

Les échantillons sont efflorescents; ils ont été protégés par des capillaires de verre de Lindemann. Dans ces conditions, les intensités, correspondant aux strates hoℓ et okℓ, ont pu être enregistrées. Elles ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité et corrigées des facteurs habituels de Lorentz-Polarisation.

I.2 - Correction d'absorption

Il faut connaître, pour chaque réflexion, les trajets du rayon incident t_i et du rayon diffracté t_d dans le cristal afin de calculer l'expression suivante :

$$A_{hk\ell} = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu_o(t_i+t_d)} \, dv \quad ;$$

μ_o est le coefficient linéaire d'absorption en cm^{-1}

V le volume du cristal

dv un élément de volume

$A_{hk\ell}$ est le coefficient de transmission, du cristal, pour une réflexion donnée.

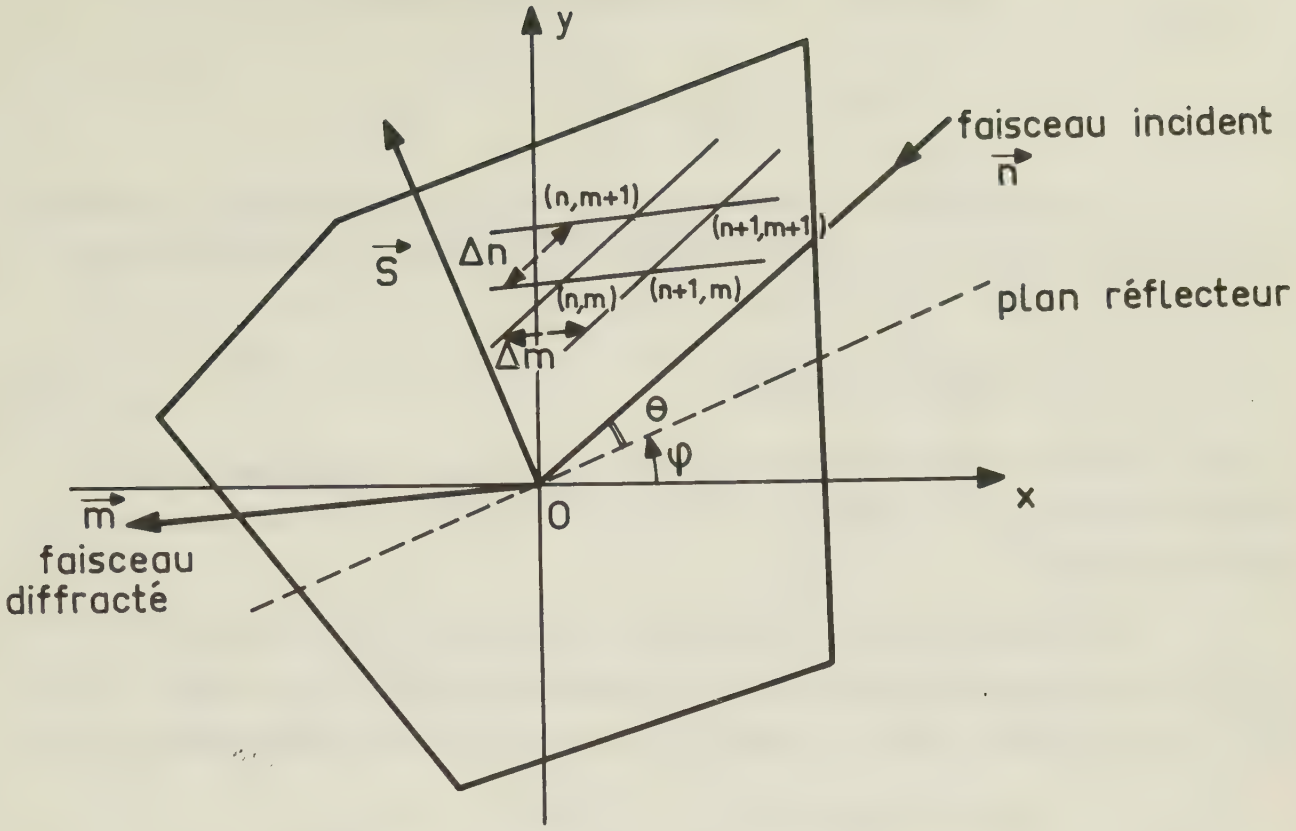

y
faisceau incident
$\vec{n}$
(n,m+1)
(n+1,m+1)
Δn
$\vec{S}$
(n,m)
(n+1,m)
plan réflecteur
Δm
θ
φ
x
$\vec{m}$
0
faisceau
diffracté

Fig. 1

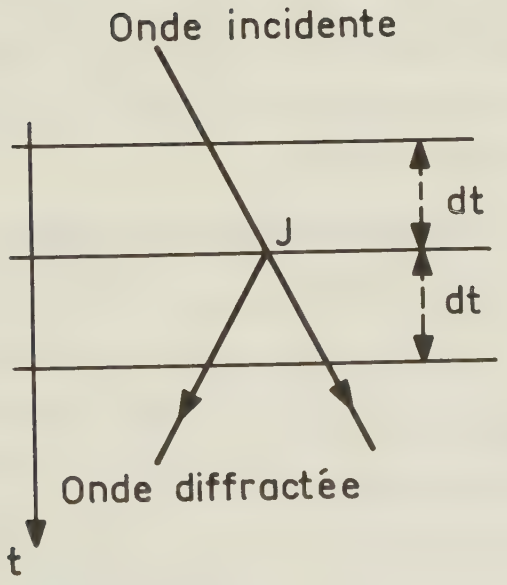

Onde incidente
dt
J
dt
Onde diffractée
t

Fig. 2

Si le cristal est divisé en p éléments de volume dv

$$A_{hk\ell} \cong \frac{1}{p} \sum_{j} e^{-\mu_o (t_i + t_d)_j} \quad .$$

Les possibilités offertes de nos jours, par les ordinateurs, permettent d'effectuer numériquement ces corrections d'absorption, pour chaque réflexion, à partir d'un cristal de forme quelconque.

I.2.1 - Méthode utilisée

Les corrections ont été faites à l'aide du programme ESAF de corrections d'absorption et d'extinction secondaire, pour un cristal de forme quelconque, d'Hamilton [40].

La présentation et la description du cristal, dans le faisceau de rayons X, sont résumées dans l'article de Busing et Levy [20]. Le cristal est limité par s surfaces planes qui sont décrites par une série d'inégalités :

$$a_i x + b_i y + c_i z - d_i \geq 0 \qquad i = 1,2,\ldots,s \quad ,$$

a_i, b_i, c_i et d_i étant des coefficients choisis de telle sorte que seuls les points ayant pour coordonnées x,y,z soient situés à l'intérieur du cristal ou sur les plans qui le définissent. Prenons pour axe de rotation du cristal, contenant une série de plans en zone, l'axe z d'un repère cartésien oxyz (Fig.1). Chaque réflexion est repérée par l'angle θ de Bragg et par l'angle φ existant entre le plan réflecteur et un plan de référence choisi de telle manière que son vecteur de diffusion $\vec{S}$ coincide avec l'axe Oy.

La section droite du cristal est découpée en parallélépipèdes dont les côtés sont parallèles aux faisceaux incident $\vec{n}$ et diffracté $\vec{m}$ et de dimensions $\Delta n \times \Delta m$.

En raison des corrections d'extinction secondaire, que le programme d'Hamilton peut également effectuer, la méthode utilisée est plus complexe que ne l'exigeraient des corrections d'absorption seules.

Les variations des intensités I_o et I_d des faisceaux incident et diffracté, en fonction de la profondeur de pénétration du rayonnement dans un cristal mosaïque, sont résumées dans les formules de Zachariasen (1945), (1967) [98, 99]. Pour le cas Laue, elles s'écrivent sous forme matricielle :

$$\frac{dI^+}{dt} = - T.I^+ \quad ; \qquad (I.1)$$

avec $T = \begin{pmatrix} \mu_o + \sigma & -\sigma \\ -\sigma & \mu_o + \sigma \end{pmatrix}$ et $I^+ = \begin{pmatrix} I_o^+ \\ I_d^+ \end{pmatrix}$;

où I_o^+ est l'intensité de l'onde incidente en J

I_d^+ est l'intensité de l'onde diffractée en J

(le signe + indique que le faisceau diffracté est dirigé dans le même sens que $\vec{t}$; fig.2).

σ est le pouvoir diffractant et mesure le flux diffracté par unité de volume et d'intensité.

Si l'on désire n'effectuer que des corrections d'absorption on annule σ.

Une méthode d'intégration numérique, pour ces équations, utilisant un développement en série de Taylor

$$f(x+\Delta x) \simeq f(x) + \frac{\Delta x}{2}\left[f'(x) + f'(x+\Delta x)\right]$$

permet de les résoudre :

$$I_d^+(m+1,n+1) = I_d^+(m,n+1) - \frac{\mu_o}{2}\Delta n \left[I_d^+(m,n+1) + I_d^+(m+1,n+1)\right]$$

$$I_o^+(m+1,n+1) = I_o^+(m+1,n) - \frac{\mu_o}{2}\Delta n \left[I_o^+(m+1,n) + I_o^+(m+1,n+1)\right] \quad ,$$

avec $\Delta n = \Delta m$.

I.2.2 - Application et résultats

L'échantillon correspondant à la direction [100] est décrit approximativement par un parallélépipède tronqué aux extrémités dont les dimensions principales sont de l'ordre de $0,016 \times 0,026 \times 0,053$ mm^3. Les coefficients a, b, c et d des 12 plans qui limitent le cristal sont donnés dans le Tableau I. Le nombre de coupes perpendiculaires à l'axe de rotation, était de 20 ; chaque coupe ayant pour épaisseur 0,00265 cm. Le coefficient linéaire d'absorption calculé est de 382,5 cm^{-1} pour la radiation Cu_{K_α} .

Les calculs ont été faits en admettant un découpage en N mailles élémentaires ; N étant limité par la relation :

$$N \leq (100 + 0,5) \times \sin 2\theta \quad .$$

Si la précision des résultats numériques est proportionnelle à N, il faut se souvenir que le temps de calcul croît comme N^2 ... .

Tableau I

Equations des plans limitant le cristal correspondant à la strate okℓ

a	b	c	d	(en cm)
-1,00000	0,	0,	-0,00800	
1,00000	0,	0,	-0,00800	
0,	0,	1,00000	-0,02650	
0,	0,	-1,00000	-0,02650	
0,	1,00000	0,	-0,01300	
0,	-1,00000	0,	-0,01300	
0,	-37,45320	-25,00000	-1,00000	
0,	-27,70080	38,75970	-1,00000	
0,	28,98550	28,98550	-1,00000	
0,	28,98550	-28,98550	-1,00000	
33,89830	0,	-33,89830	-1,00000	
39,21570	0,	39,21570	-1,00000	

Pour donner une idée de l'importance que revêt le phénomène nous ferons remarquer qu'il existe, entre la réflexion la plus absorbée et celle qui l'est le moins, un facteur 7 entre leurs coefficients de transmission $A_{hk\ell}$ pour la strate équatoriale okℓ (Tableau III).

Tableau II

Equations des plans limitant le cristal correspondant à la strate hoℓ

a	b	c	d	(en cm)
0,	1,00000	0,	-0,01900	
0,	-1,00000	0,	-0,01900	
1,00000	0,	0,	-0,02200	
-1,00000	0,	0,	-0,02200	
0,	0,	1,00000	-0,03350	
0,	0,	-1,00000	-0,03350	

Pour étudier la direction [010], l'obligation de tailler un échantillon nous a imposé une géométrie simple pour le monocristal qui était un parallélépipède rectangle de dimensions $0,038 \times 0,044 \times 0,067$ cm^3. Les coefficients des six équations qui le décrivent sont portés dans le Tableau II.

La nécessité d'effectuer de telles corrections, sur la strate hoℓ, est encore plus aigüe par suite de la taille de l'échantillon. Nous constatons, qu'entre la réflexion la plus atténuée et celle qui est la moins touchée, il existe un facteur de l'ordre de 15 sur les coefficients relatifs de transmission (Tableau III).

Tableau III

Valeurs extrêmes des coefficients de transmission pour les strates okℓ et hoℓ

Réflexion	$A_{hk\ell}$	Réflexion	$A_{hk\ell}$
0 2 22	0,0927	5 0 18	0,0410
0 2 1	0,0133	2 0 2	0,0027

Naturellement le raccord des intensités entre strates est facilité par ces corrections.

I.3 - Résolution de la structure

I.3.1 - Fonction de Patterson

La présence d'un atome très lourd, tel que l'or, simplifie considérablement l'interprétation des projections de Patterson : les pics dus aux paires d'atomes autres que Au-Au se perdent dans le fond continu à l'exception des pics Au-K. En effet, ces pics sont dans le rapport $Z_{Au}^2 / Z_{Au} \times Z_K$, Z étant le nombre d'électrons de l'atome considéré, soit ici $76^2 / 76 \times 19$.

Le groupe spatial $P_{2_1 2_1 2_1}$ admet comme projection, le long de $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$, les groupes plans p 2 gg. Les quatre atomes d'or en position générale se retrouveront également en position générale dans p 2 gg.

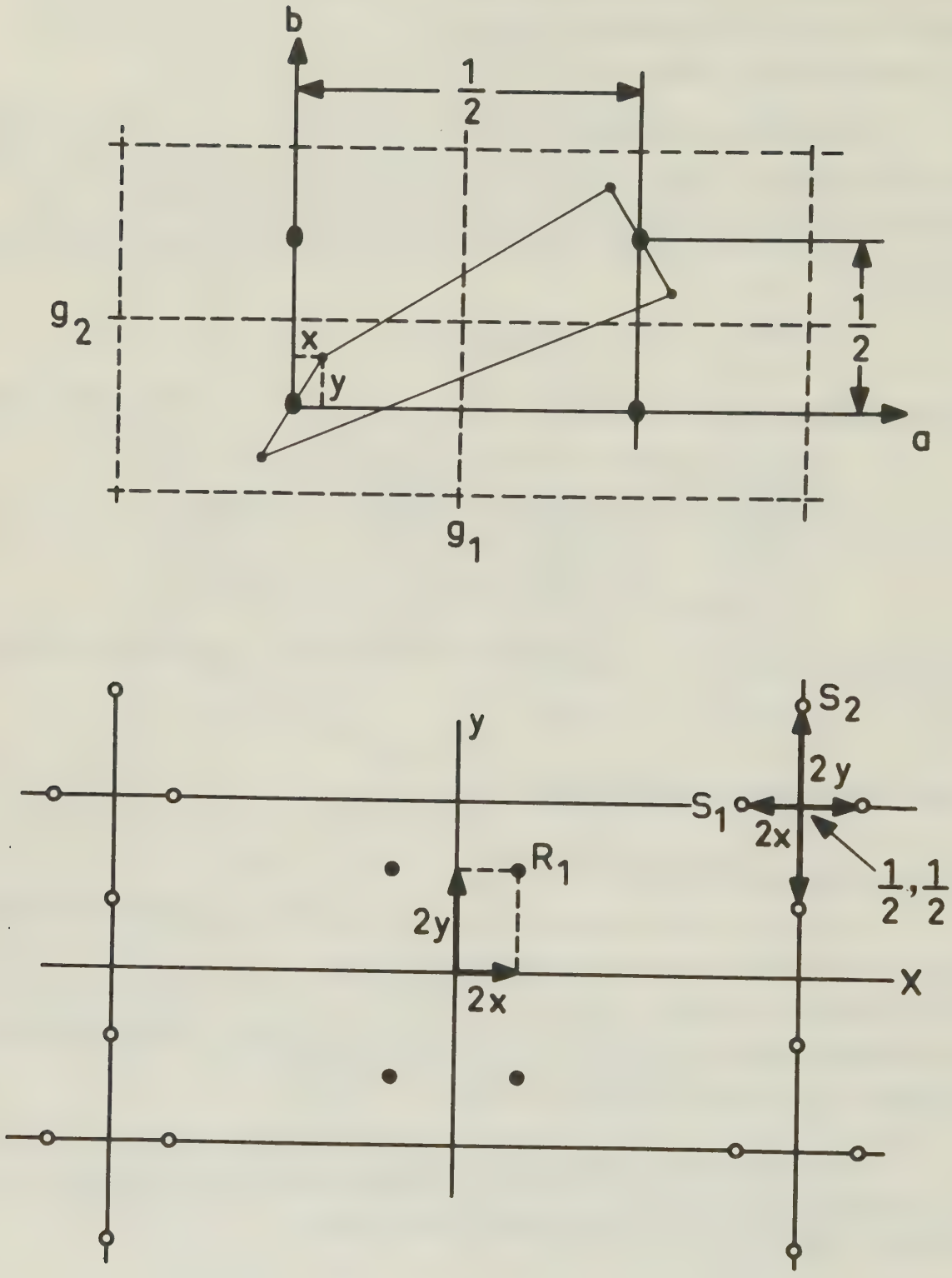


Fig.3

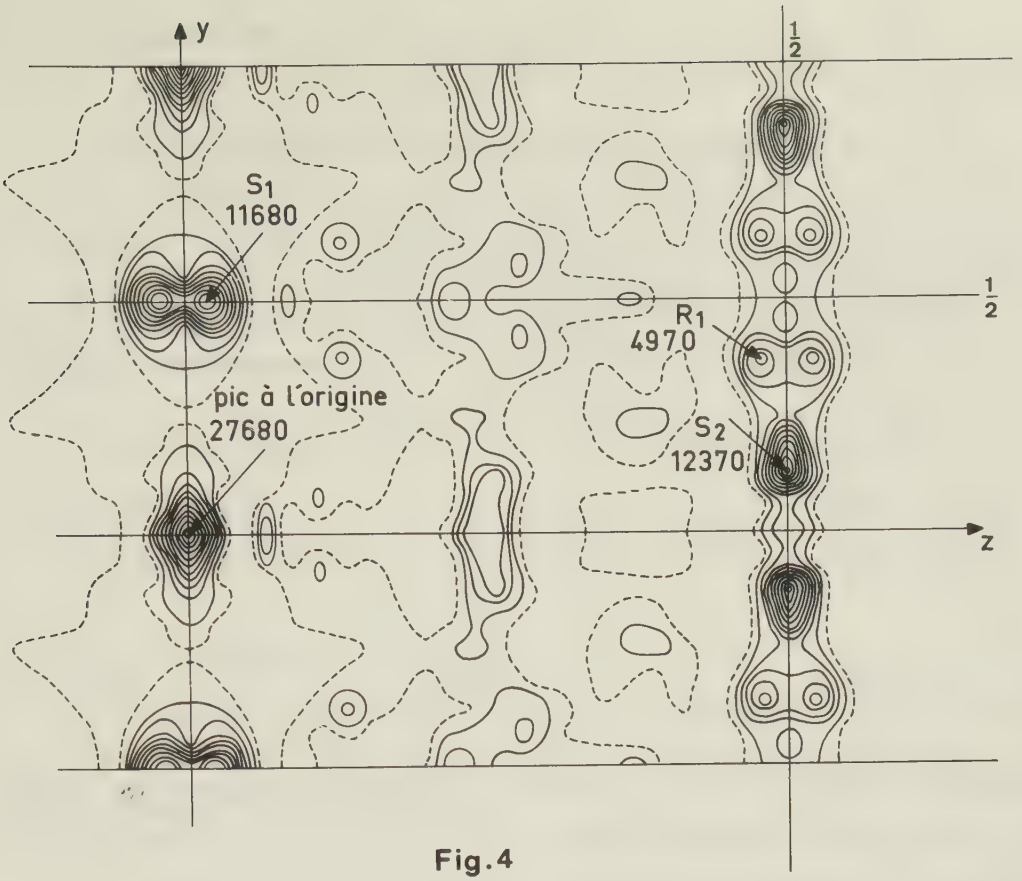

y
1/2
S1
11680
1/2
R1
497.0
pic à l'origine
27680
S2
12370
z

Fig.4

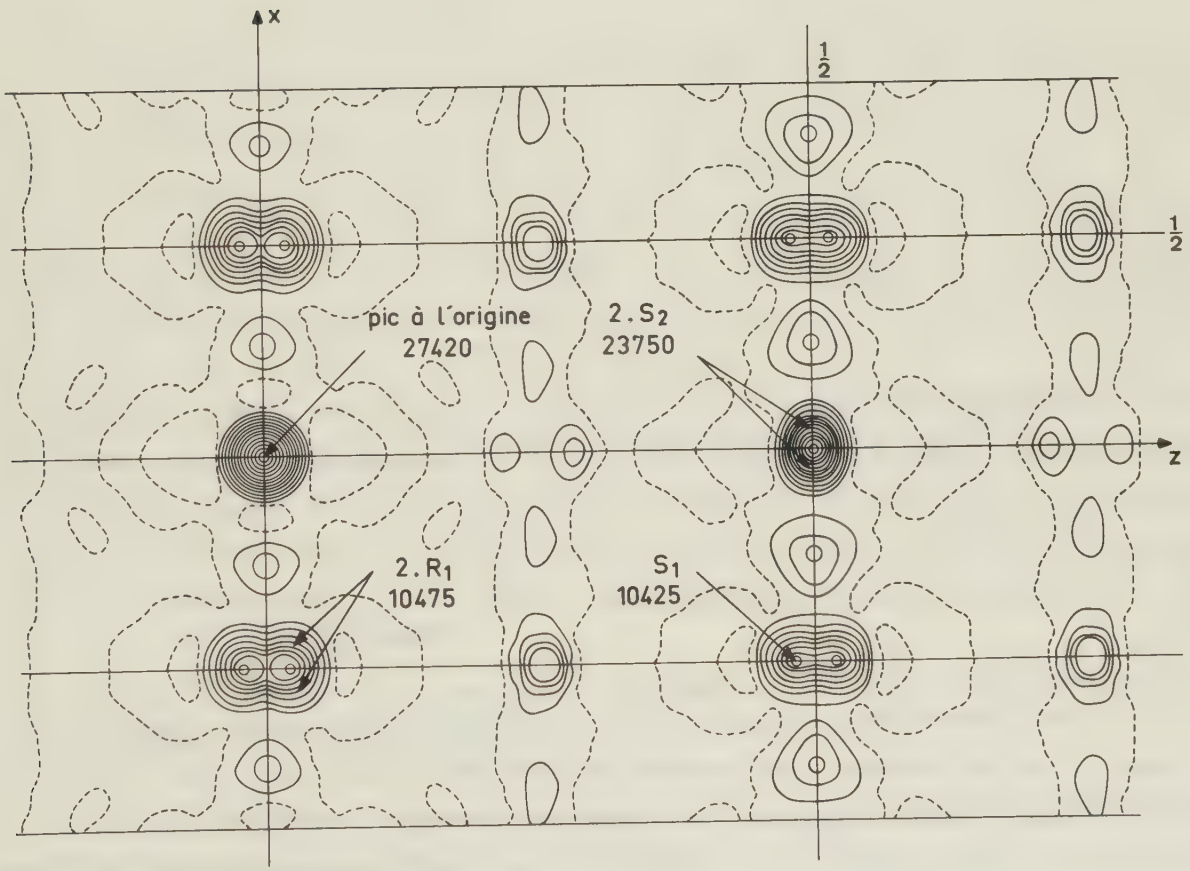

x
1/2
1/2
pic à l'origine
27420
2.S2
23750
z
2.R1
10475
S1
10425

Fig.5

En dehors du pic à l'origine très élevé, la symétrie p 2 gg requiert pour une projection le long de $\vec{c}$:

a) un pic de "rotation" R_1 ayant pour coordonnées 2x, 2y ;

b) deux pics de "réflexion" S_1 et S_2 localisés sur les droites $x = 1/2$ et $y = 1/2$ et ayant une hauteur double de celle de R_1 (Fig.3). Leurs positions sont repérées à partir des coordonnées 1/2, 1/2.

Nous avons calculé les fonctions de Patterson projetées le long des directions [100] et [010] afin de déterminer les coordonnées atomiques de l'or.

La projection P(y,z), figure 4, montre les pics suivants :

	R_1	S_1	S_2
	$\begin{cases} 2y = 0{,}358 \\ 2z = 0{,}480 \end{cases}$	$\begin{cases} y = 0{,}500 \\ 2z = 0{,}479 \end{cases}$	$\begin{cases} 2y = 0{,}359 \\ z = 0{,}500 \end{cases}$
hauteur en (électrons)^2 Å^{-2}	4970	11680	12370

Si les rapports prévus, 1/2, ne sont pas parfaitement respectés par la suite des perturbations dues aux atomes légers, il n'y a aucune ambiguïté quant aux attributions des différents pics.

Sur la projection P(x,z), figure 5, on remarque les pics suivants :

	R_1	S_1	S_2
	$\begin{cases} 2x \approx 0{,}500 \\ 2z = 0{,}018 \end{cases}$	$\begin{cases} x = 0{,}500 \\ 2z = 0{,}018 \end{cases}$	$\begin{cases} 2x \approx 0{,}500 \\ z = 0{,}500 \end{cases}$
hauteur en (électrons)^2 Å^{-2}	10475	10425	23750

L'interprétation est ici un peu plus délicate. On est frappé par le fait que R_1 et S_1 ont même hauteur alors que l'on attendait un rapport 1/2 et qu'entre S_1 et S_2 il existe un facteur d'ordre 2 . En fait pour R_1 on a la superposition de deux pics de "rotation", se déduisant l'un de l'autre par symétrie, par suite de la mauvaise résolution le long de x . Il en est de même pour S_2 .

Sur chacune des projections des fonctions de Patterson, l'origine est toujours prise par rapport à la projection d'un axe binaire hélicoïdal alors que dans le groupe d'espace $P_{2_1}2_12_1$, l'origine est choisie à mi-chemin entre les trois paires d'axes binaires hélicoïdaux. On en déduit les coordonnées de l'atome d'or par rapport à l'origine du groupe spatial (Tableau IV).

Tableau IV

Coordonnées de l'atome d'or dans $K[Au(CN)_4],H_2O$

	Origine sur un axe binaire helicoïdal		Origine du groupe spatial
	P(y"z")	P(x'",y'")	
x		0,758	0,758
y	0,179		-0,071
z	0,760	0,009	0,759

I.3.2 - Densités électroniques

Les phases des facteurs de structure calculées à partir de la position de l'atome d'or seul sont prépondérantes et en conséquence, la plupart des signes (94%) sont exacts dès le départ.

Les indices de fiabilité correspondants aux strates okℓ et hoℓ étaient de 0,225 et 0,264 pour des valeurs de l'agitation thermique de 2,9 et 2,0.

Les densités électroniques, corrigées des effets de fin de série[82] effectuées[83] avec ces phases ont révélé directement le reste de la structure et nous ont permis de localiser sucessivement le potassium et l'oxygène. Les groupements -C ≡N, dont chacun des atomes ne représente que 10% environ en pourcentage d'électrons par rapport à l'atome lourd, ne sont que faiblement contrastés, d'autant plus qu'ils sont très proches de l'or en projection. La distance entre les atomes de carbone et d'azote, liés entre eux par une triple liaison de 1,16 Å, ne laisse aucun espoir d'une localisation précise. Des séries-différence, où la contribution de l'or était soustraite, ont fourni un modèle de départ pour un raffinement par moindres carrés.

I.3.3 - Affinement

L'affinement des paramètres structuraux a été fait par l'intermédiaire du programme de Busing et Levy[21].

Divers schémas de pondération ont été essayés ; nous nous sommes arrêtés à une loi empirique du type :

$$W_{(hk\ell)} = \left\{ \left[\left(\frac{F_o(hk\ell) - a}{b} \right)^2 + \frac{c}{F_o(hk\ell) + 5} \right]^{1/2} + \frac{F_o(hk\ell)}{d} \right\}^{-1}$$

où $W_{(hk\ell)}$ est l'inverse de la variance

$F_{o(hk\ell)}$ le facteur de structure observé

a,b,c et d des constantes ajustées de telle manière que les réflexions intenses et faibles, mal mesurées, aient un poids moindre que celui des réflexions moyennes.

Les valeurs choisies, pour les strates okℓ et hoℓ, sont données dans le tableau V .

Tableau V

Valeurs des constantes a,b,c et d permettant de calculer $W_{(hk\ell)}$

Strate	a	b	c	d
okℓ	40	130	10	200
hoℓ	40	125	20	100

La fonction minimisée a été le facteur de fiabilité

$$R(F) = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} .$$

Le facteur R de départ était de 0,155 pour 300 réflexions compte tenu des réflexions nulles. Après deux cycles, où 33 paramètres de position et un paramètre d'agitation thermique d'ensemble ont été introduits, le facteur R est passé à 0,138 ; enfin, l'adjonction de 11 paramètres d'agitation thermique, isotopes, indépendants, a permis d'atteindre 0,122 après deux itérations. Les positions finales sont données dans le tableau VI. On trouvera, en Appendice II, le tableau comparatif des facteurs de structure observés et calculés.

Tableau VI

Coordonnées atomiques finales, écarts-types et paramètres d'agitation thermique

	x	$\sigma_x.10^4$	y	$\sigma_y.10^4$	z	$\sigma_z.10^4$	$B.10^{-16}$ cm^2
Au	0,7595	6	-0,0716	4	0,7608	1	2,3
K	0,2670	35	-0,0379	24	0,5167	8	3,3
O	0,611	109	0,162	71	0,519	24	4,0
N_1	0,579	135	0,105	95	0,914	32	3,6
N_2	0,146	173	-0,180	93	0,854	34	5,4
N_3	0,935	135	-0,213	94	0,601	32	1,6
N_4	0,362	136	0,037	97	0,673	36	3,6
C_1	0,653	170	0,018	119	0,863	40	2,2
C_2	0,040	161	-0,164	113	0,809	40	3,4
C_3	0,852	209	-0,169	114	0,652	40	2,5
C_4	0,520	160	0,020	123	0,711	41	3,9

I.3.4 - Discussion des résultats

Comme il fallait s'y attendre l'examen des distances interatomiques, Tableau VII, au niveau des ions plans $[Au(CN)_4]^-$ montre une forte dispersion des valeurs.

Les liaisons hydrogènes susceptibles de s'établir entre l'oxygène de la molécule d'eau et les azotes terminaux des ions complexes sont ambigües : à part une distance oxygène-azote de 2,96 Å, l'entourage en azotes ne fournit pas moins de trois possibilités pour les pontages N...H-O .

La géométrie, elle-même, de l'ion complexe n'est plus respectée. Seule la position de l'atome lourd, l'or, a été déterminée avec précision.

Tableau VII

Distances interatomiques et intermoléculaires dans $K[Au(CN)_4],H_2O$

Au - C(1) = 2,02 Å	C(1) - N(1) = 1,18 Å
Au - C(2) = 2,15	C(2) - N(2) = 1,05
Au - C(3) = 2,10	C(3) - N(3) = 1,09
Au - C(4) = 1,92	C(4) - N(4) = 1,25
O - N"(2) = 2,96 Å	K - O = 2,70 Å
O - N(4) = 3,26	
O - N'(2) = 3,34	
O - N'(1) = 3,35	
O - N"(1) = 3,59	
O - N(3) = 3,72	

Le mauvais contraste, les effets de fin de série dont on ne peut s'affranchir totalement ici, l'information incomplète dont nous disposions sont autant de raisons qui permettent d'expliquer ces résultats médiocres.

A ce stade la résolution de la structure ne pouvait être améliorée que par une étude à 3-dimensions : elle aurait pu fournir des positions plus exactes pour les atomes de carbone et d'azote. Mais les positions des hydrogènes assurant les liaisons H responsables,en partie,de la stabilité du complexe restaient indéterminées.

Aussi avons-nous préféré faire appel à la diffraction des neutrons qui permettait de localiser les groupements $-C \equiv N$ avec précision, ainsi que de déterminer les positions des atomes d'hydrogène.

II - ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'AURICYANURE DE POTASSIUM MONOHYDRATE PAR LA DIFFRACTION DES NEUTRONS

Cette étude a été réalisée sur le spectromètre à neutrons pour monocristaux annexé au réacteur EL 3 de Saclay.

II.1 - Enregistrements expérimentaux

Les enregistrements ont été effectués avec une longueur d'onde $\lambda = 1,1375$ Å. Les conditions géométriques étaient les suivantes :

- distance de la fenêtre du compteur à l'échantillon $\simeq 40$ cm ;
- ouverture de la fenêtre du compteur $\simeq 7^{\circ}$.

Le réglage de l'échantillon est fait à partir de raies intenses, situées à des angles θ élevés, se trouvant sur les directions principales. Des réflexions fortes, éloignées et non situées sur les axes principaux, servaient de contrôle. Le réglage achevé, l'intensité d'une telle réflexion était équivalente à 3% près à celle de ses trois homologues.

Toutes les mesures ont été faites en couplage $\theta/2\theta$ du cristal au compteur ; ce dernier étant entraîné par le mouvement du cristal qui effectuait des rotations de 2 degrés avec un pas de 2 minutes.

Pour la strate (hoℓ) 178 réflexions ont été recueillies sur le plus grand cristal ; 33 réflexions, parmi les plus intenses, ont été mesurées sur un petit cristal en vue des corrections d'extinction secondaire. Pour la strate (okℓ) ces chiffres sont respectivement de 198 et 38 .

II.2 - Traitement de l'information

L'intégration des raies expérimentales a été faite à l'aide d'une version du programme d'affinement statistique de F. Bibian et de M. Tournarie[85] qui permet une détermination des intensités des positions et des largeurs de pics gaussiens.

II.2.1 - Corrections d'extinction secondaire

Elles furent traitées par le programme d'Hamilton[40] déjà décrit succintement lors de notre étude sur les corrections d'absorption (§ I.2.1). La principale difficulté que nous avons rencontrée est la détermination d'un coefficient moyen d'extinction secondaire des échantillons cristallins. Ce coefficient est l'analogue du coefficient d'absorption linéaire et dépend de la mosaicité du cristal.

Soit :

$$I_{obs} = \mathscr{A}\, I_{réelle}$$

où I_{obs} est l'intensité intégrée, observée,

$I_{réelle}$ est l'intensité intégrée, observée, corrigée du facteur de Lorentz, de l'absorption et de l'extinction secondaire ;

$\mathscr{A}$ est le facteur d'atténuation, fonction de $\mu_e R$, où μ_e est le coefficient effectif d'absorption et R le trajet du faisceau de neutrons dans le cristal :

$$\mu_e R = (\mu_o + \sigma)\, R$$

σ est la fraction d'intensité perdue par diffraction par unité de longueur, à travers le cristal mosaïque : c'est le coefficient d'extinction secondaire, en cm^{-1}, analogue à μ_o .

Il peut être pris proportionnel à l'intensité $I_{réelle}$: il s'exprime alors en fonction d'une constante H pour l'échantillon considéré

$$\sigma = H.I_{réelle} \quad . \qquad (II.1)$$

Le coefficient d'extinction σ est obtenu parfois de manière empirique à partir d'une série de valeurs de $\mathscr{A}$ déterminées par comparaison entre les intensités observées, les plus élevées, pour des angles θ petits et les intensités calculées à partir des positions connues aux rayons X.

Dans le cas de structures incomplètement résolues il nous a semblé plus avantageux d'évaluer ce coefficient sans faire appel aux intensités théoriques. Pour cela nous disposions, pour chacune des directions étudiées, de deux séries de valeurs expérimentales :

- l'ensemble des intensités intégrées, I_{obs}, mesurées à partir d'un monocristal affecté d'extinction secondaire ;

- les intensités intégrées, i_{obs}, mesurées sur un monocristal de section assez petite pour ne présenter qu'une très faible extinction secondaire ;

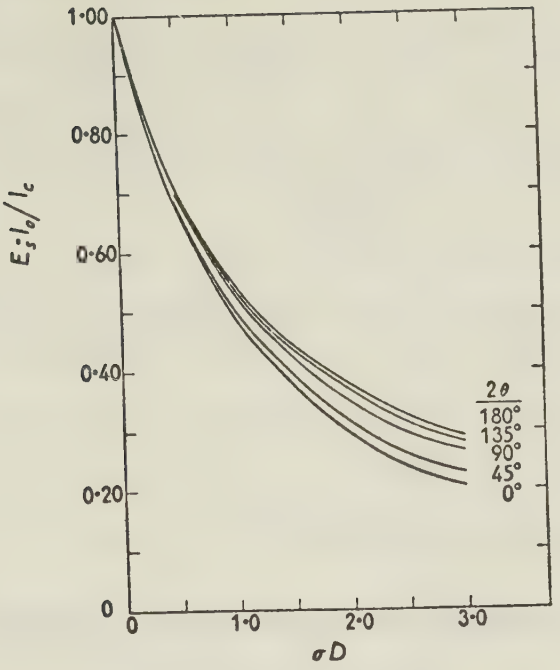

1·00
0·80
0·60
0·40
0·20
0
0
1·0
2·0
3·0
$E_s I_0 / I_c$
σD
2θ
180°
135°
90°
45°
0°

Fig. 6

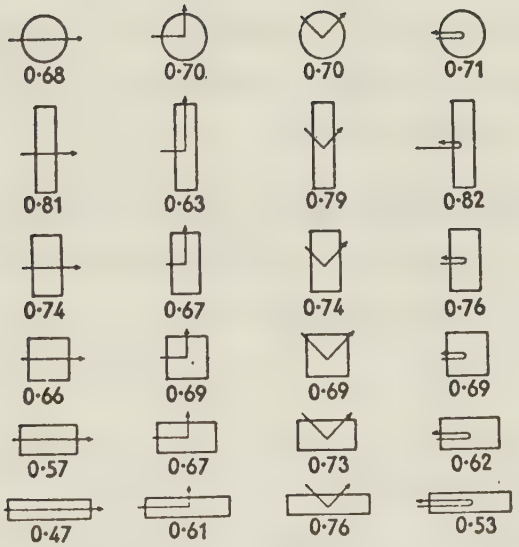

0·68
0·70
0·70
0·71
0·81
0·63
0·79
0·82
0·74
0·67
0·74
0·76
0·66
0·69
0·69
0·69
0·57
0·67
0·73
0·62
0·47
0·61
0·76
0·53

Fig. 7

seules les réflexions les plus intenses ont été enregistrées.

La procédure que nous avons choisie a été d'établir une relation entre I_{obs} et i_{obs} du grand et du petit cristal. On leur substitue une lame infinie, à faces parallèles, ayant pour épaisseur un trajet optique moyen défini par :

$$R \simeq - \frac{\log A_{hk\ell}}{\mu_o} \quad ,$$

qui est équivalent au trajet moyen $\bar{T}$ défini par Zachariasen[99] lorsque l'absorption est faible ($\mu_o R < 0,5$) :

$$\bar{T} = \frac{1}{A(\mu_o)} \int (t_i + t_d)\, e^{-\mu_o (t_i + t_d)}\, d\tau \quad ,$$

où $d\tau$ est l'élément d'intégration pondéré.

A la sortie de la lame, en incidence normale, la solution pour les équations (I.1) est :

$$\frac{I(R)}{I(0)} = \frac{1}{2}\, e^{-\mu_o R}\, (1 - e^{-2\sigma R}) \quad , \qquad \text{(II.2)}$$

I(0) étant l'intensité incidente sur la face d'entrée de la lame.

En raison du fait que l'extinction secondaire se manifeste principalement aux petits angles θ, nous considérons la solution (II.2) comme valable dans ce domaine. Par ailleurs pour des échantillons à sections isotropes Hamilton a montré[39], si l'extinction n'est pas trop sévère, que l'effet angulaire influence peu le facteur d'atténuation (Figs. 6 et 7).

On ne tiendra plus compte dans la formule (II.2) du terme dû à l'absorption ; soit que les corrections d'absorption aient été faites au préalable, soit que l'échantillon ne présente pas cet effet.

Pour $\sigma \to \infty$ on définit $I_\infty = I(0)/2$

soit $I(R) = I_\infty\, (1 - e^{-2\sigma R})$

Pour σ petit on a $I(R) \simeq I_\infty\, 2\sigma R$

soit $\frac{1}{I_\infty} = 2HR$ II.3)

En définitive :

$$I_{obs}(R) = \frac{1}{2HR}\left[1 - e^{-2HR\, I_{réelle}}\right] \qquad (II.4)$$

ou

$$I_{réelle} = -\frac{1}{2HR}\left[\log\left(1 - 2HR\, I_{obs}(R)\right)\right] \qquad (II.5)$$

Ces équations s'appliquent aux deux échantillons :

- II.4 concerne le cristal ayant la plus grande section.
- II.5 fournit la relation suivante pour le deuxième cristal.

$$i_{réelle} = -\frac{1}{2hr}\log\left[1 - 2hr\, i_{obs}(r)\right] \qquad (II.5a)$$

H et h sont les coefficients constants pour chacun des deux échantillons;
R et r les trajets des neutrons dans les cristaux;
$I_{réelle}$ et $i_{réelle}$ les intensités intégrées, observées, corrigées du facteur de Lorentz, de l'absorption et de l'extinction secondaire pour chacun des cristaux.

Sans absorption ni extinction secondaire, il y aurait entre les intensités $I_{réelle}$ et $i_{réelle}$, pour une même réflexion, une relation de proportionnalité :

$$I_{réelle} = K.\, i_{réelle} \qquad (II.6)$$

K étant une constante positive.

La fonction qui relie les quantités I_{obs} et i_{obs}, par l'intermédiaire de H, h et K s'obtient à partir des équations II.4, II.5(a) et II.6

$$I_{obs} = \frac{1}{2HR}\left\{1 - e^{\frac{HR}{hr} K \log\left[1 - 2hr\, i_{obs}(r)\right]}\right\} \qquad (II.7)$$

N réflexions ont été observées simultanément sur le grand et petit cristal. Le problème peut se ramener alors à la minimisation de l'écart, fonction des trois paramètres H, h et K, entre ces deux séries de N valeurs. Nous avons utilisé "l'algorithme optimal" dû à Tournarie [84]

La fonction que nous avons minimisée est donnée dans la thèse de F. Bibian (1966) [15].

$$C = \sum_{i=1}^{n} \frac{(z_i - x_i^c)^2}{(dx_i)^2} \cdot \frac{(x_i^c - x_i^i)(x_i^s - x_i^c)}{(z_i - x_i^i)(x_i^s - z_i)} + \sum_{j=1}^{N} \frac{y_j - {}^{\cdot}u_j \, \mathcal{A}(z^{\cdot})}{dy_j}$$

x_i est l'inconnue
dx_i l'incertitude sur x_i
x^c la valeur la plus probable
x^i la borne inférieure
x^s la borne supérieure
y_j l'observation
dy_j l'incertitude sur y_j
z_i l'estimation : $x_i^i < z_i < x_i^s$
$\mathcal{A}(z^{\cdot})$ un opérateur non linéaire et
${}^{\cdot}u_j$ un vecteur ligne, transposé de $u_j^{\cdot}$ un vecteur colonne dont tous les termes sont nuls sauf le $i^{ième}$ égal à 1.

Dans notre cas le problème se réduit à 3 inconnues x_i pour N observations y_j; ${}^{\cdot}u_j \, \mathcal{A}(z^{\cdot})$ est donné par la formule II.7. La méthode de minimisation employée est celle du simplexe [14] et nous devons à Tournarie [87] le programme qui nous a permis d'ajuster les constantes physiques H, h et K.

Les résultats obtenus, que nous présenterons ultérieurement, confirment le bien-fondé de ces corrections bien que la méthode ne soit pas générale ; de toute manière ainsi que ARNDT et WILLIS (1966) [2] le font remarquer : "aucune méthode, pour corriger les effets d'extinction secondaire, n'est entièrement satisfaisante".

Pour l'auricyanure de potassium monohydraté, la présence d'éléments comme l'or et l'hydrogène donnent à μ_o une valeur non négligeable; des corrections d'absorption préalables ont été nécessaires. Elles ont permis l'estimation du rayon efficace R.

II.2.2 - Corrections d'absorption.

Nous n'avons pas fait de mesure directe du coefficient d'absorption linéaire μ_o par atténuation du faisceau de neutrons transmis par monocristal de dimensions connues, les données dont nous disposions étant suffisantes pour nous permettre de le calculer.

Calcul du coefficient d'absorption linéaire μ_o

En fait le coefficient d'absorption linéaire μ_o se compose de deux termes :

- l'un correspondant à la diffusion incohérente
- l'autre correspondant à l'absorption réelle

tels que :

$$\mu_o = \sum_j N_j (\sigma_a + \sigma_{inc})_j$$

N est le nombre d'atomes du $j^{ième}$ type par cm^3,

σ_a la section efficace d'absorption vraie,

σ_{inc} la section efficace de diffusion incohérente du $j^{ième}$ atome considéré, telle que la section efficace totale σ_T vaut :

$$\sigma_T = \mathcal{S} + \sigma_{inc} \quad ;$$

$\mathcal{S}$ étant la section efficace cohérente.

A partir de la connaissance de σ_T et $\mathcal{S}$ on calcule σ_{inc} : Tableau VIII.

Tableau VIII

Calcul des sections efficaces de diffusion incohérente ; les valeurs de σ_T et de $\mathcal{S}$ sont extraites de l'ouvrage de Bacon [4]

Elément	σ total $10^{-24} cm^2$	$\mathcal{S}$ cohérent $10^{-24} cm^2$	σ incohérent $10^{-24} cm^2$
Au	9,0	7,3	1,7
K	2,2	1,5	0,7
O	4,24	4,2	0,04
N	11,4	11,0	0,4
C	5,51	5,5	0,01
H	81,5	1,79	79,7 *

---

* Cette valeur, très élevée, est donnée pour les hydrogènes liés ; or $\sigma_{libre} = 1/4\ \sigma_{lié}$ [4] . Par ailleurs, pour KH_2PO_4 Bacon [5] prend $50.10^{-24}\ cm^2$. Une valeur de σ_{inc} pour l'hydrogène, déterminée pour un cristal moléculaire, était de $48.10^{-24}\ cm^2$ [10]. Nous avons pris $50.10^{-24}\ cm^2$.

Les valeurs des sections efficaces d'absorption vraie sont, en général, fournies pour une longueur d'onde de 1,08 Å ; pour une longueur d'onde quelconque λ il suffit d'appliquer une loi en 1/v : Tableau IX.

Tableau IX

Sections efficaces d'absorption vraie en 10^{-24} cm^2

les valeurs de σ_a, pour $\lambda = 1,08$ Å, sont extraites de l'ouvrage de Bacon [4]

Elément	σ_a pour $\lambda = 1,08$ Å	σ_a pour $\lambda = 1,1375$ Å
Au	57 *	60,02
K	1,2	1,26
O	0,0001	
N	1,1	1,16
C	0,003	
H	0,19	0,20

* La valeur élevée de σ_a pour Au rend nécessaire des corrections d'absorption avant tout autre traitement de l'information brute.

Pour la longueur d'onde $\lambda = 1,1375$ Å, le coefficient d'absorption linéaire vaut :

$$\mu_o = 10^{-24} \frac{4}{V} \left[(60,02 + 1,7) + (1,26 + 0,7) + 4(1,16 + 0,4) + 2(0,2 + 50) \right]$$

avec $V = 822.10^{-24}$ cm^3 .

$$\mu_o = 0,83 \text{ cm}^{-1}$$

L'organigramme de la figure 8 résume le schéma des calculs effectuant les corrections d'absorption et d'extinction secondaire.

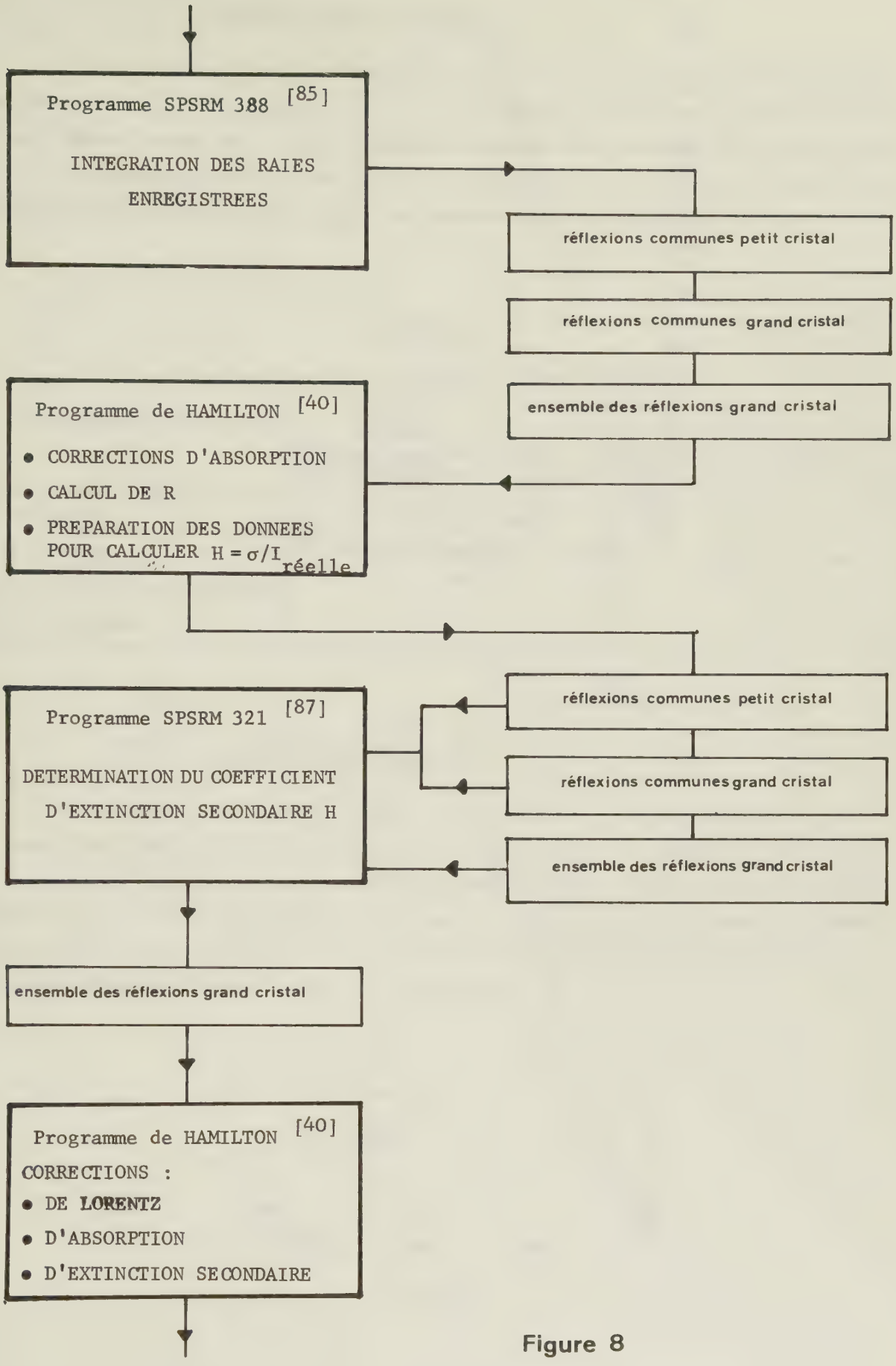

Programme SPSRM 388 [85]
INTEGRATION DES RAIES ENREGISTREES
réflexions communes petit cristal
réflexions communes grand cristal
ensemble des réflexions grand cristal
Programme de HAMILTON [40]
• CORRECTIONS D'ABSORPTION
• CALCUL DE R
• PREPARATION DES DONNEES POUR CALCULER H = σ/I réelle
Programme SPSRM 321 [87]
DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION SECONDAIRE H
réflexions communes petit cristal
réflexions communes grand cristal
ensemble des réflexions grand cristal
ensemble des réflexions grand cristal
Programme de HAMILTON [40]
CORRECTIONS :
• DE LORENTZ
• D'ABSORPTION
• D'EXTINCTION SECONDAIRE

Figure 8

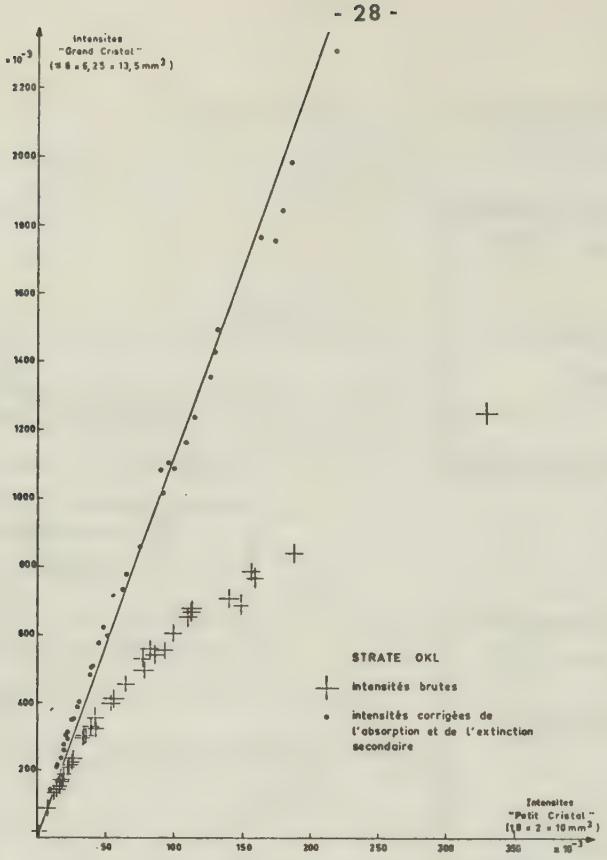

Intensités
"Grand Cristal"
(≈ 6 × 6,25 × 13,5 mm³)
×10⁻³
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
STRATE OKL
Intensités brutes
Intensités corrigées de l'absorption et de l'extinction secondaire
Intensités
"Petit Cristal"
(1,8 × 2 × 10 mm³)
50
100
150
200
250
300
350
×10⁻³

Fig.9

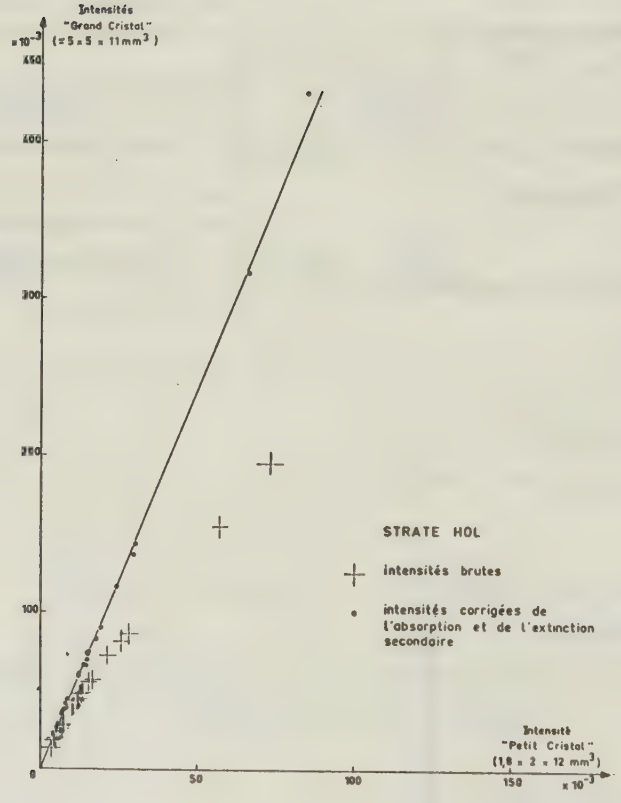

Intensités
"Grand Cristal"
(≈ 5 × 5 × 11 mm³)
×10⁻³
450
400
300
250
100
0
STRATE HOL
Intensités brutes
Intensités corrigées de l'absorption et de l'extinction secondaire
Intensité
"Petit Cristal"
(1,8 × 2 × 12 mm³)
50
100
150
×10⁻³

Fig.10

II.2.3 - Traitement expérimental

Pour chacune des deux directions de projection choisies [100] et [010], deux échantillons prismatiques, I et II, allongés le long de ces mêmes directions ont été sélectionnés. Nous avons également utilisé des cristaux de sections plus petites de telle sorte que l'extinction secondaire y soit négligeable. Les caractéristiques des monocristaux sont représentées dans les tableaux X et XI.

Tableau X

Caractéristiques des échantillons étudiés

	Echantillons admettant [100] comme axe de rotation	Echantillons admettant [010] comme axe de rotation
Grand cristal	$6 \times 6{,}25 \times 13{,}5$ mm^3	$5 \times 5 \times 11$ mm^3
Petit cristal	$1{,}8 \times 2 \times 10$ mm^3	$1{,}8 \times 2 \times 12$ mm^3
Nbre de réflexions communes	38	33
Nbre d'inconnues	3	3

II.2.4 - Discussion des résultats

Les résultats, avant et après traitement de l'information, sont portés dans les figures 9 et 10 : l'importance des effets est d'autant plus élevée que la section de l'échantillon est plus grande. Après corrections, si la répartition des intensités n'est pas parfaitement linéaire, elle tend vers la droite définie par la relation (II.6) . Les valeurs des constantes H,h ainsi que les pentes des droites K sont données dans le tableau XII.

Tableau XI

Equations des plans limitant les cristaux utilisés

$ax + by + cz - d = 0$ (cm)

	a	b	c	d
Cristal I	-1,0000			-0,3125
	1,0000			-0,3125
		-1,0000		-0,3000
		1,0000		-0,3000
		-1,0000	-1,0000	-0,6750
		1,0000	-1,0000	-0,6750
			1,0000	-0,6750
		-1,0000	1,0000	-0,7750
		1,0000	1,0000	-0,7750
	-0,7583	1,3270	-1,3270	-1,0000
	-0,6857	-1,2571	1,2571	-1,0000
	-0,7384	1,2307	1,2307	-1,0000
Cristal II				
		-1,000		-0,2500
		1,000		-0,2500
	1,0000			-0,2500
	-1,0000			-0,2500
	-0,8890		-2,2222	-1,0000
	-1,5385	-2,1099	-1,7582	-1,0000
		-1,5385	-1,5385	-1,0000
		2,3529	-1,1765	-1,0000
	-0,6666	1,3333	-2,0000	-1,0000
			1,0000	-0,5500
	-0,6250		1,8750	-1,0000
	-1,0909	1,8182	1,8182	-1,0000
	-0,8696	1,3043	1,3043	-1,0000

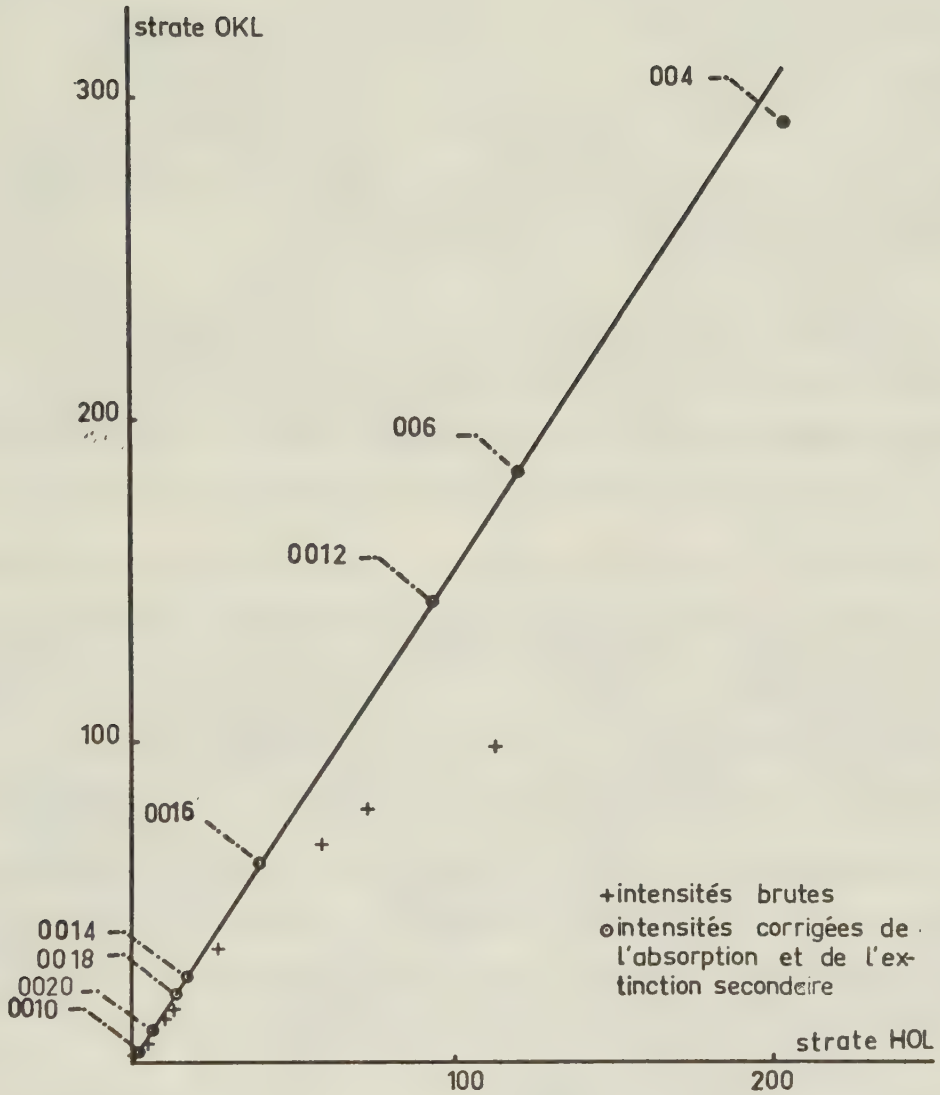

strate OKL
300
200
100
004
006
0012
0016
0014
0018
0020
0010
+intensités brutes
⊙intensités corrigées de l'absorption et de l'extinction secondaire
strate HOL
100
200

Fig.11

Tableau XII

Résultats après traitement de l'information

	Echantillons admettant [100] comme axe de rotation	Echantillons admettant [010] comme axe de rotation
H	$0,52 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,04$
h	$2.10^{-6} \pm 1$ *	$4.10^{-6} \pm 1$ *
K	$12,1 \pm 0,2$	$4,89 \pm 0,04$

* L'estimation de h n'a pas de signification ; nous pouvons penser que l'extinction secondaire était négligeable pour ces échantillons.

La dispersion des valeurs corrigées est plus sensible dans le cas du cristal I dont la section est la plus grande. Ceci est en accord avec les résultats de Bacon et Lowde (1948)[6] et d'Hamilton (1957)[39] : une loi du type $e^{-\mathcal{K} I_{calculée}}$ n'est admise que dans le cas où l'extinction n'est pas trop sévère.

D'autre part les résultats obtenus, Figure 11, à partir de deux échantillons correspondant à des directions cristallographiques différentes pour une rangée [ooℓ] commune, nous permettent de penser que les corrections sont valables pour des réflexions peu affectées par l'extinction secondaire. Quelques intensités, trop atténuées ne pouvaient recevoir le traitement approprié : elles ont été affectées d'un poids faible lors de la résolution de la structure.

Cette manière de procéder à l'avantage de pouvoir s'effectuer sans qu'il soit nécessaire de connaître la structure. De tels essais pourraient être repris dans le cadre de la théorie plus précise de Zachariasen (1967)[99]. Néanmoins pour les cas d'extinction sévère le problème reste ouvert[59][26].

II.3 - Résolution de la structure

II.3.1 - Séries de Fourier

A partir des coordonnées atomiques déterminées lors de notre étude aux rayons X nous avons pu établir les séries de Fourier de la densité de pouvoir diffusant de neutrons suivant les directions [100] et [010]. Les positions peu précises des atomes de carbone et d'azote, dont la contribution devient importante dans ce cas, se sont traduites dès le départ par un accord médiocre entre les facteurs de structure observés et calculés : les facteurs de fiabilité

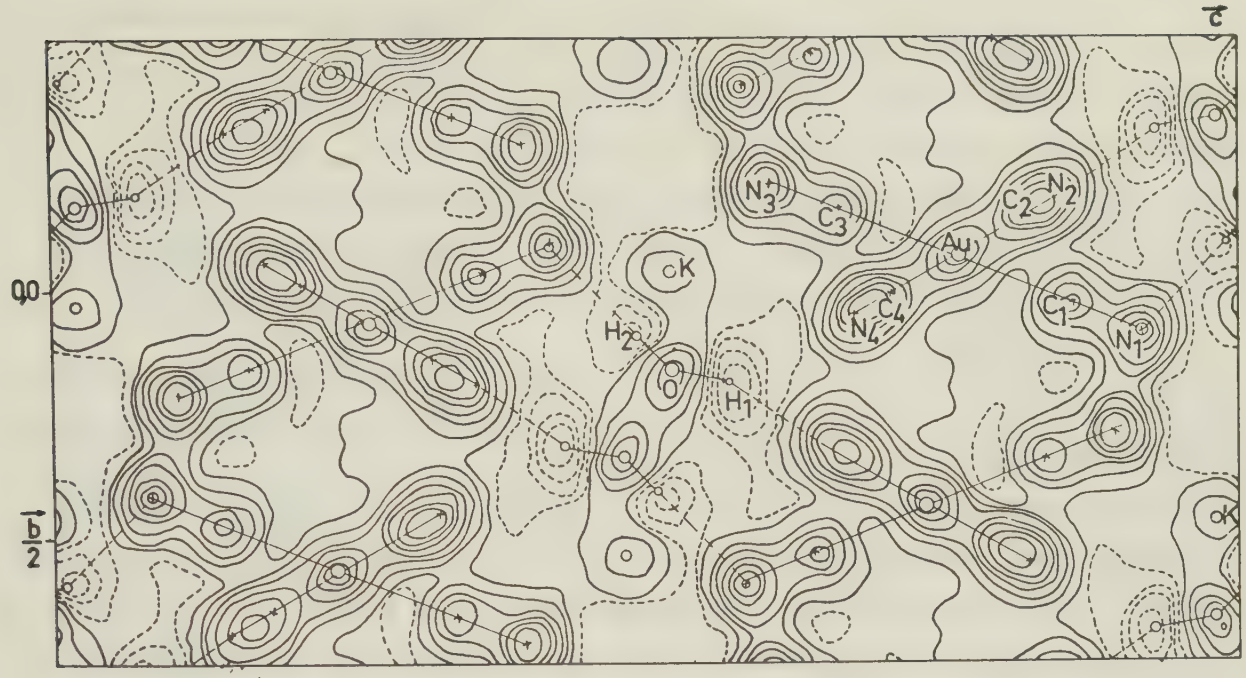

c
0,0
b/2
K
N3
C3
C2
N2
Au
C1
N1
N4
C4
H2
O
H1
K

Fig.12

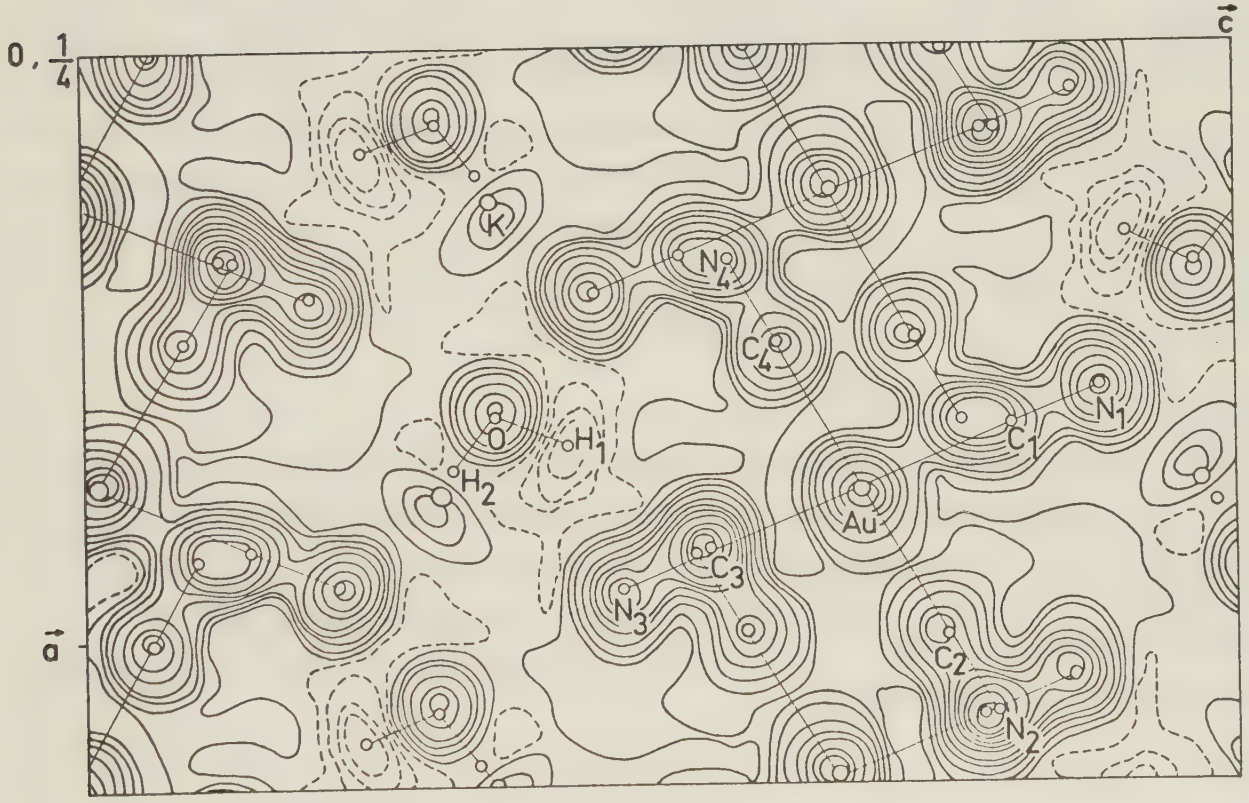

c
0, 1/4
a
K
N4
C4
N1
C1
O
H1
H2
Au
C3
N3
C2
N2

Fig.13

initiaux étant de 0,440 et 0,429. Les densités correspondantes ont permis d'améliorer les coordonnées atomiques de ces atomes et de relever celles des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Cependant un hydrogène, peu visible sur la projection P(x,z) (Fig.13), puisque masqué par la présence d'un atome de potassium, a dû être repéré géométriquement en prenant la position optimale obtenue sur les deux projections en faisant tourner la liaison OH(2) sur un cône admettant OH(1) comme axe et pour demi-angle au sommet 105°. Les positions ainsi relevées ont fourni des facteurs R améliorés de 0,285 et de 0,330 ; les figures 12 et 13 représentent les densités à ce stade de résolution.

Au préalable une inversion des atomes de carbone et d'azote peu probable après un examen des densités de pouvoir diffusant neutronique, a été testée. Le désaccord élevé entre les valeurs observées et calculées a permis de rejeter cette hypothèse avant tout affinement. Des résultats contradictoires [68] [80] sur le degré d'hydratation du complexe nous ont incité à vérifier que le nombre de molécules d'eau était conforme à celui que nous avions trouvé lors de notre étude aux rayons X. Une série de Fourier, établie en omettant les atomes d'oxygène et d'hydrogène, fait apparaître effectivement les quatre molécules d'eau que contient la maille (Fig.14).

II.3.2 - Affinement de la structure

La fonction effectivement minimisée par moindres carrés a été le facteur R pondéré, étendu à toutes les intensités mesurées, ayant pour expression :

$$R(F^2) = \left[\frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

avec $\omega = \sigma^{-2}(F^2)$.

$\sigma^2(F^2)$ est la variance estimée de l'observation compte-tenu de l'erreur statistique de comptage et des erreurs dues aux corrections d'absorption et d'extinction secondaire. Conformément à nos calculs de corrections, qui nous ont permis "d'estimer" l'intensité observée par ajustement des coefficients H, h et k , nous avions alors calculé l'erreur probable sur ces évaluations [84]. Le tableau XIII résume les étapes suivies.

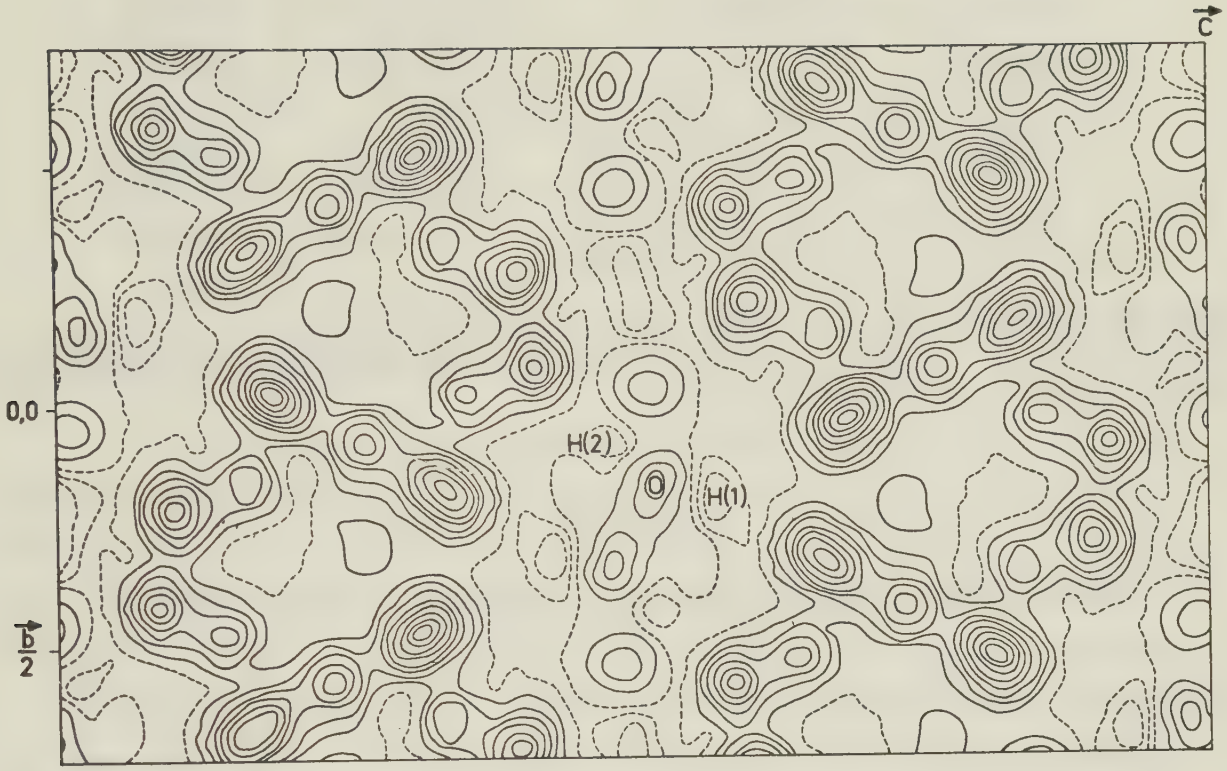


Fig.14

Tableau XIII

Diverses étapes de l'affinement de la structure par moindres carrés

Etapes	$R(F^2)$	R(F)
Départ	0,475	0,310
Après 4 cycles sans variation des paramètres d'agitation thermique	0,319	0,199
Après 3 cycles avec variation des paramètres d'agitation thermique	0,272	0,137*

* Les valeurs des coordonnées atomiques portées dans le Tableau XIV correspondent à la valeur R = 0,137. Le tableau comparatif des intensités observées et calculées est porté dans l'Appendice III.

Tableau XIV

Positions finales, écarts-types et paramètres d'agitation thermique

	x	$\sigma.10^4$	y	$\sigma.10^4$	z	$\sigma.10^4$	$B.10^{-16}$ cm^2
Au	0,7589	9	-0,0714	8	0,7605	3	1,81
K	0,2594	34	-0,0364	25	0,5178	8	3,3
O	0,6317	18	0,1603	16	0,5190	5	3,7
N(1)	0,5846	11	0,0855	8	0,9151	3	3,1
N(2)	0,1436	25	-0,1922	9	0,8480	4	4,0
N(3)	0,9269	10	-0,2142	8	0,6031	3	3,1
N(4)	0,3643	10	0,0449	9	0,6753	3	3,5
C(1)	0,6453	11	0,0274	9	0,8580	3	2,0
C(2)	0,0082	12	-0,1458	10	0,8146	3	2,4
C(3)	0,8559	24	-0,1644	9	0,6612	3	2,0
C(4)	0,5059	12	0,0014	10	0,7070	3	2,1
H(1)	0,5059	34	0,1844	25	0,5681	9	4,8
H(2)	0,7168	49	0,0917	33	0,4926	12	5,5

Les distances intramoléculaires principales de l'ion $[Au(CN)_4]^-$ ainsi que les angles de liaison sont portés dans le Tableau XV.

Tableau XV

Principales distances et angles de liaison de l'ion $[Au(CN)_4]^-$

Au-C(1)	1,982 ± 0,008 Å	< Au-C(1)-N(1)	178,2 ± 0,7°
Au-C(2)	1,98 ± 0,01	< Au-C(2)-N(2)	176,6 ± 0,7
Au-C(3)	1,955 ± 0,009	< Au-C(3)-N(3)	175 ± 1
Au-C(4)	1,99 ± 0,01	< Au-C(4)-N(4)	178,5 ± 0,6
C(1)-N(1)	1,147 ± 0,009		
C(2)-N(2)	1,12 ± 0,01		
C(3)-N(3)	1,17 ± 0,01		
C(4)-N(4)	1,133 ± 0,009		

II.3.3 - Comparaison des résultats obtenus par les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons

Une comparaison des coordonnées atomiques déterminées par ces deux techniques, Tableaux VI et XIV, montre que si les écarts-types sur les paramètres de position sont du même ordre pour l'or et le potassium, par contre une nette amélioration, d'un facteur 10, se manifeste sur les écarts-types calculés à partir des neutrons pour les positions des autres atomes.

Quant à la géométrie de l'ion $[Au(CN)_4]^-$ qui est celle des complexes plan-carré $[M(CN)_4]^-$:

- les distances Au-C ont convergé vers la valeur moyenne de 1,98 ± 0,01 Å en accord avec les résultats connus [11] et sont plus cohérentes que les valeurs fournies par les rayons X (Tableaux VII et XV) ;

- la moyenne des valeurs pour la triple liaison $-C \equiv N$ est de 1,14 ± 0,01 Å au lieu de 1,158 Å [46] ;

- les déplacements effectués par les atomes de carbone et d'azote, dont les positions avaient été déterminées aux rayons X, sont de l'ordre de 0,14 Å avec un maximum de 0,3 Å ;

- enfin la planéité se traduit par des positions finales dont l'écart-moyen, par rapport au plan des moindres carrés, est inférieur à 0,02 Å (Tableau XVI).

Tableau XVI

Distances des atomes au plan moyen de l'ion $[Au(CN)_4]^-$

Equation du plan $0,3977x + 0,8978y - 0,1892z = -0,9463$

	Distance		Distance
Au	-1.10^{-5} Å		
C(1)	1.10^{-2}	N(1)	3.10^{-2} Å
C(2)	6.10^{-3}	N(2)	-4.10^{-2}
C(3)	-1.10^{-2}	N(3)	5.10^{-2}
C(4)	-3.10^{-2}	N(4)	-2.10^{-2}

Bien que n'ayant pas entrepris d'étude à 3-dimensions de la résolution structurale nous pouvons apprécier les résultats obtenus par ces deux techniques car les conditions expérimentales, le nombre d'inconnues à déterminer en fonction du nombre d'observations dont nous disposons, étaient comparables dans les deux cas. S'il apparaît que la convergence des paramètres de la structure est meilleure dans le cas des neutrons, il faut remarquer que la présence de 16 atomes d'azote dans la maille rendait toute étude directe de la structure, aux neutrons, très compliquée : la fonction de Patterson ne comportant pas moins de 240 pics dus uniquement aux vecteurs N - N ! ...

III - ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'AURICHLOROCYANURE DE POTASSIUM MONOHYDRATE PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Les cristaux jaune pâle , transparents, ont la forme de tablettes losangiques ou de prismes. L'oxydation complète de l'or sous forme Au^{III}, lors de sa préparation, a été établie par notre étude. De toute manière la couleur des échantillons ne permettait pas d'espérer une quelconque interaction entre les divers ions métalliques. L'instabilité du composé, sous l'effet des rayons X, a rendu particulièrement délicate cette résolution structurale.

III.1 - Données cristallines et expérimentales

Les cristaux transparents sont monocliniques et présentent les paramètres suivants :

$$a = 17,31 \pm 0,03 \text{ Å}$$

$$b = 7,73 \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$c = 6,11 \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$\beta = 101^{\circ}94 \pm 0^{\circ}94 \quad .$$

Les réflexions permises sont :

pour $h,k,\ell \neq 0$, $h+k = 2n$;

$(ho\ell)$, $\ell = 2n$;

$[oko]$, $k = 2n$;

conduisent aux groupes d'espace possible C_c et $C_{2/c}$. En plus, pour quelques réflexions situées à de faibles θ , il existe :

pour $h,k,\ell \neq 0$, $k + \ell = 2n$.

Ceci indique que certains atomes de la structure se trouveraient en positions particulières, sur des centres de symétrie, correspondant dans les notations de Wyckoff pour le groupe $C_{2/c}$ aux positions :

4 d ⟷ 1/4 , 1/4 , 1/2 3/4 , 1/4 , 0

4 c ⟷ 1/4 , 1/4 , 0 3/4 , 1/4 , 1/2

La résolution de la structure a été faite à partir de 273 réflexions estimées visuellement et correspondant aux strates $(ho\ell)$, (hko), $(hk\ell)$ enregistrées

CLICHE N° 1 - Cliché de cristal tournant autour de la direction [010] correspondant à b = 7,73 Å. On voit apparaître, au cours de l'exposition, une deuxième phase cristalline ayant cette direction en commun avec le cristal primitif ; le nouveau paramètre b est de 7,16 Å.

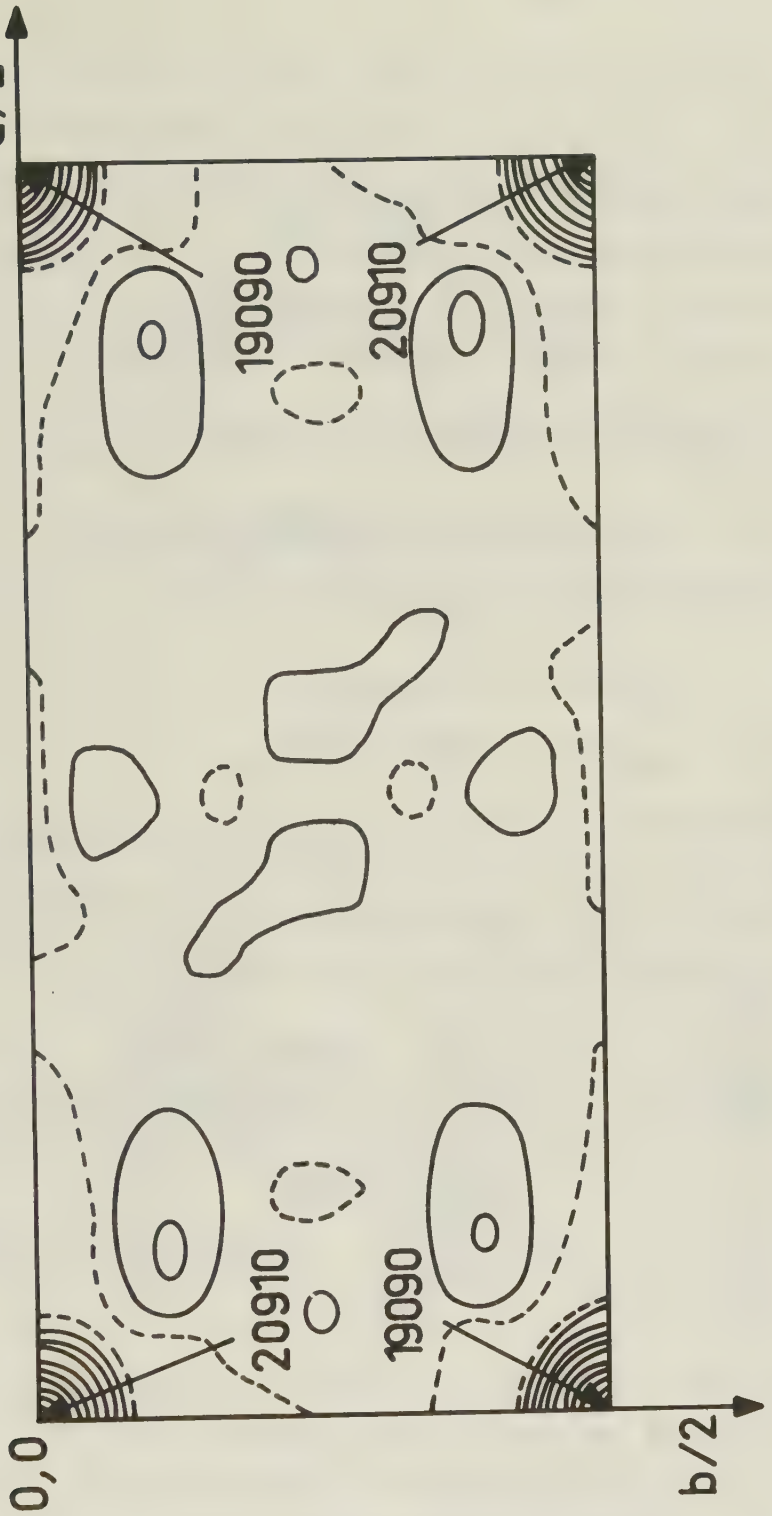


Fig.15

à la chambre de Weissenberg.

Les corrections d'absorption, bien que calculées, n'ont pas été prises en considération car elles n'ont apporté aucune amélioration lors de la résolution de la structure. Il faut en chercher la raison dans le changement de phase qui se produit après quelques heures d'exposition aux rayons X. Nous avons vérifié que les échantillons vernis, traités dans les mêmes conditions, mais non exposés au rayonnement étaient stables. Les diagrammes révélent une deuxième phase cristalline, cliché n° 1, ayant en commun la direction $\vec{b}$ avec le cristal primitif.

III.2 - Résolution structurale et affinement

III.2.1 - Projection de la fonction de Patterson.

La symétrie de la projection (001) est :

- C_{1m} pour le groupe spatial C_c ;
- C_{2mm} pour le groupe spatial $C_{2/c}$.

L'étude de la projection de la fonction de Patterson, selon la direction $\vec{c}$, qui conserve dans chacun des cas la même symétrie, a permis simultanément un choix du groupe et une localisation de l'atome d'or. La répartition, particulièrement simple, des pics les plus élevés (fig. 15):

en $\begin{cases} 0,0 \\ 0,0 \end{cases}$ et $\begin{cases} 0,5 \\ 0,5 \end{cases}$ de hauteur 20 910 (électrons)^2 Å^{-2} d'une part,

et en $\begin{cases} 0,0 \\ 0,5 \end{cases}$ et $\begin{cases} 0,5 \\ 0,0 \end{cases}$ de hauteur 19 090 (électrons)^2 Å^{-2} d'autre part,

fournit comme vecteur Au-Au, $\vec{a}/2$ et $\vec{b}/2$: l'or se trouve donc sur les centres de symétrie du groupe $C_{2/c}$. La condition supplémentaire, $k + \ell = 2n$ pour les réflexions $h,k,\ell \neq 0$, permet de trancher entre les centres de symétrie situés dans les plans de glissement diagonaux ou non diagonaux.

III.2.2 - Densités et affinement

L'hypothèse de départ, c'est à dire quatre atomes Au situés sur les centres de symétrie des plans de glissement diagonaux, nous a donné comme facteurs R(F) initiaux :

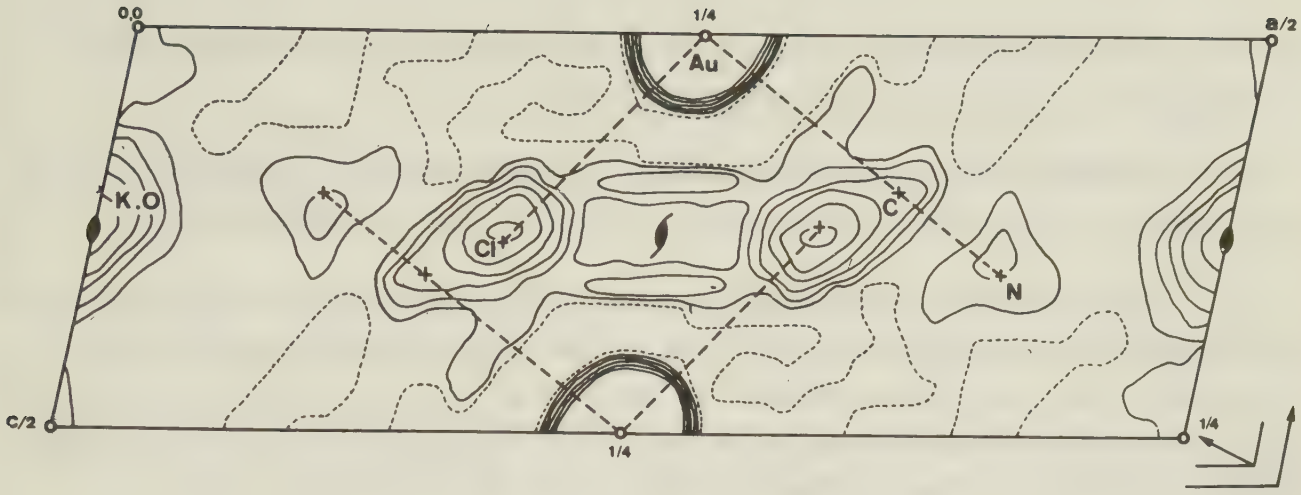


Fig.16

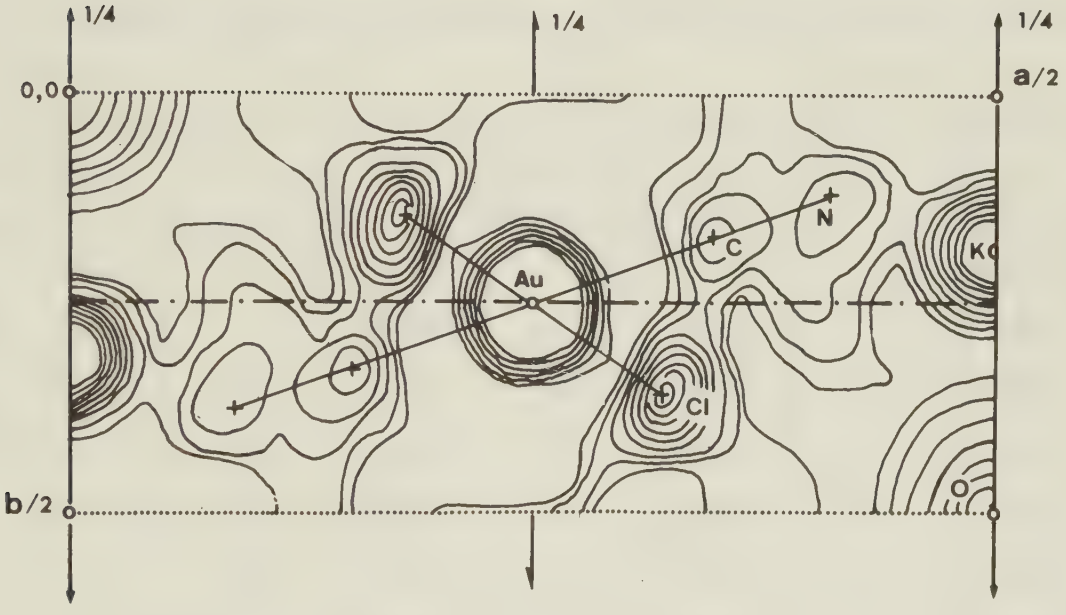


Fig.17

pour la strate hoℓ 0,26

la strate hko 0,37

la strate hkl 0,39

pour des valeurs d'agitation thermique de 0,6. Cette valeur anormalement basse s'explique par l'absence de correction d'absorption.

Néanmoins il était possible, après quelques séries de Fourier, d'établir la présence de quatre unités formulaires $K[Au(CN)_2\ C\ell_2]$, H_2O par maille.

Un traitement, par moindres carrés, en partant d'un stade où la structure correspondait à un facteur $R = \Sigma\ |F_o - F_c| \ /\ \Sigma|F_o|$ de 0,258 a convergé jusqu'à un facteur R de 0,238 Les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope de la structure sont donnés dans le tableau XVII*. Les figures 16 et 17 représentent les projections de la densité électronique le long des directions $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Tableau XVII

Positions atomiques, écarts-types et paramètre d'agitation thermique.

	x	$\sigma . 10^3$	x	$\sigma . 10^3$	z	$\sigma . 10^3$	$B . 10^{-16}\ cm^2$
Au	0,250	-	0,750	-	0,500	-	0,15
k	0,000	-	0,315	-	0,250	-	0,7
Cℓ	0,181	2	0,854	4	0,761	10	0,7
O	0,000	-	0,029	23	0,250	-	3,9
N	0,087	7	0,619	16	0,205	33	2,7
C	0,153	7	0,667	16	0,280	35	2,4

III.2.3 - Discussion des résultats.

L'or trivalent se trouve engagé dans un complexe tétracoordonné plan de symétrie approchée D_{2h} ; avec des atomes de chlore situés en position "trans".

---

*Les facteurs de structure calculés avec ces positions et comparés aux facteurs de structure observés sont donnés en appendice IV.

La distance Au-C de 2,02 $\pm$ 0,16 Å est comparable à celles que nous avons trouvées pour l'auricyanure de potassium. Quant à la valeur de la distance Au-Cℓ de 2,33 $\pm$ 0,06 Å elle est satisfaisante si on la compare à la moyenne de la distance que l'on trouve dans le composé $Au_2 C\ell_6$ qui est de 2,33 $\pm$ 0,04 Å [23]. La distance $C \equiv N$ est de 1,20 $\pm$ 0,20 Å .

Bien que les paramètres de position des atomes légers soient affectés d'écarts-type importants la précision était suffisante pour nous fournir les renseignements suivants :

- La structure est isostructurale de celle du composé $K[Au(CN)_4]$, H_2O. Nous discuterons cet aspect dans la deuxième partie de ce travail.

- Il ne s'agit pas d'un composé à valence mixte où les ions métalliques auraient occupé des sites très différents; ce qui nous permet d'espérer obtenir, au moins, un complexe analogue au composé iodé que nous étudierons au prochain chapitre.

IV - ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE A VALENCE MIXTE : Au^{III} IODO-CYANURE - Au^{I} CYANURE (1 : 4) DE POTASSIUM DIHYDRATE

Le composé cristallin, noir brillant, pléochroïque, se présente sous forme de tablettes hexagonales. Même sous de faibles épaisseurs (quelques dixièmes de millimètre) elles absorbent complétement la lumière alors que parallèlement à leur plan elles transmettent une couleur ambre clair. Cette observation jointe au fait que ce composé a été préparé par oxydation ménagée d'une solution contenant de l'or sous forme d'Au^{I} nous permettait de penser que nous avions à faire à un composé à valences mixtes.

IV.1 - Données cristallines et expérimentales.

L'exploration de l'espace réciproque a été faite à l'aide du diffractomètre A E D Siemens : 2883 réflexions indépendantes ont été recueillies, pour des angles $\theta \leqslant 70^{\circ}$, à partir d'un échantillon parallélépipédique de dimensions $0,25 \times 0,2 \times 0,5$ mm^3 avec la radiation K_α du cuivre.

La maille cristalline est triclinique; en particulier deux des directions principales choisies reposent dans le plan de la tablette. La détermination des paramètres a été faite à partir de huit réflexions intenses, situées à des θ élevés. Un programme adjoint au calculateur P D P 8, contrôlant le diffractomètre, effectue un calcul de ces paramètres à partir des θ, χ et Φ de chacune des réflexions repères. Les valeurs angulaires de départ et les valeurs calculées ne différaient pas de plus de $0^{\circ}02$.

Les paramètres mesurés à la température ordinaire sont :

$$a = 11,59_2 \pm 0,015 \text{ Å} \qquad \alpha = 111,27 \pm 0,03^{\circ}$$
$$b = 7,30_9 \pm 0,007 \text{ Å} \qquad \beta = 99,91 \pm 0,03^{\circ}$$
$$c = 9,82_5 \pm 0,007 \text{ Å} \qquad \gamma = 92,46 \pm 0,04^{\circ}$$

La densité mesurée par la méthode du pycnomètre est de 3,62 g/cm^3, celle calculée, à partir de la formule moléculaire $K_5[\,Au_5(CN)_{10}\,I_2\,],\,2H_2O$, est de 3,79. Cet écart s'explique par la présence de lacunes macroscopiques visibles dans la masse des cristaux.

Les enregistrements, en couplage $\theta/2\theta$, ont été faits par la méthode des cinq points. Une représentation schématique de cette téchnique est donnée dans la figure 18; elle consiste en :

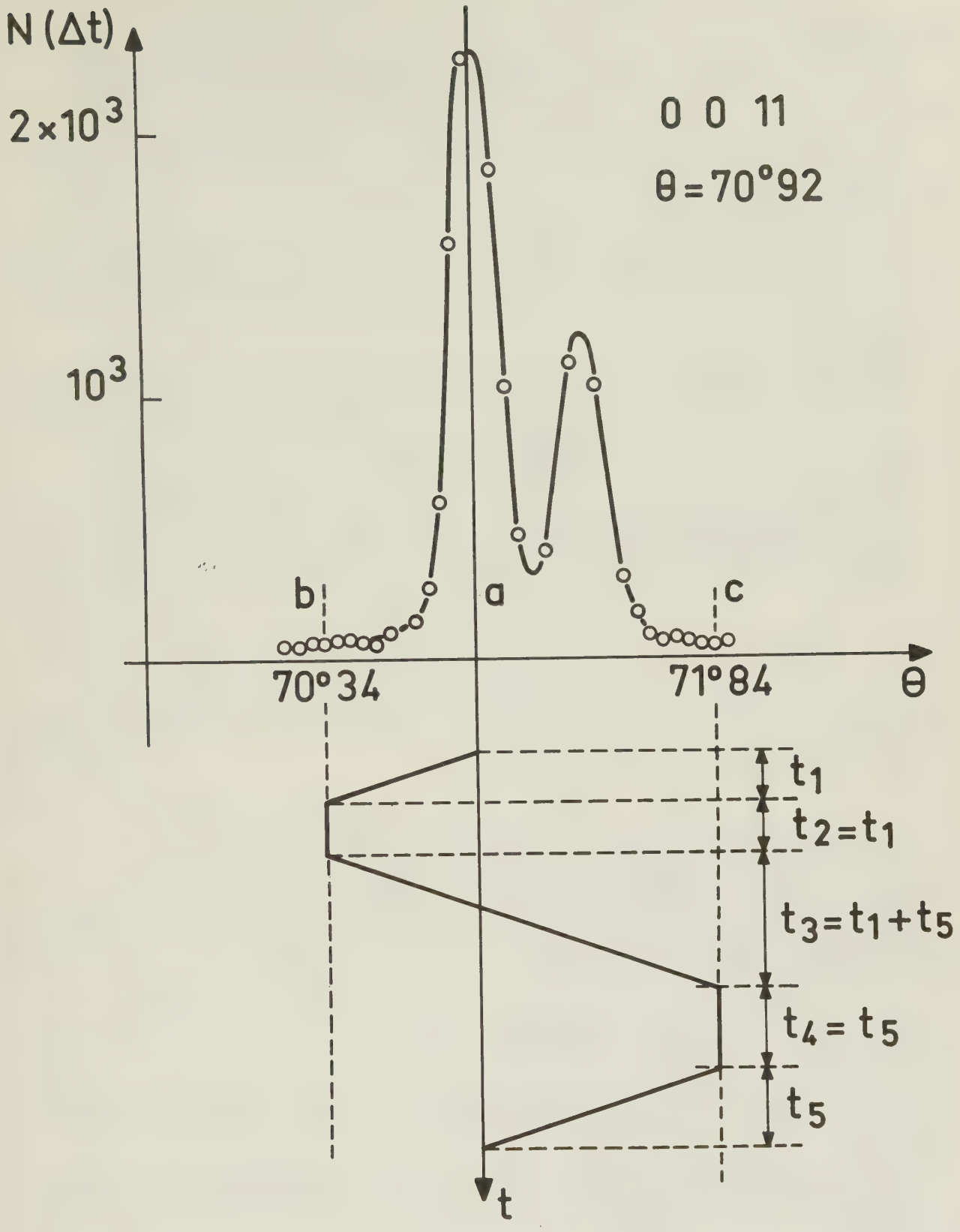

N (Δt)
2×10³
10³
0 0 11
θ = 70°92
b
a
c
70°34
71°84
θ
t₁
t₂ = t₁
t₃ = t₁ + t₅
t₄ = t₅
t₅
t

Fig. 18

1) une mesure intégrale de la tache de diffraction de a à b : I_1 pendant le temps t_1 ;

2) une mesure du fond continu en position b : I_2 pendant le temps $t_2 = t_1$

3) une mesure intégrale de la tache de diffraction de b à c : I_3 pendant le temps $t_3 = t_1 + t_5$

4) une mesure du fond continu en position c : I_4 pendant le temps t_4

5) une mesure intégrale de la tache de diffraction de c à a : I_5 pendant le temps $t_5 = t_4$.

Dans ces conditions l'intensité brute diffractée vaut :

$$I = \frac{I_1 + I_3 + I_5}{2} - I_2 + I_4 \quad .$$

IV.2 - Traitement de l'information

IV.2.1 - Dépouillement des enregistrements

A partir de l'intensité brute I l'intensité observée est donnée par :

$$I_{obs} = I \, . \, A_t \, . \, (Lp)^{-1}$$

où A_t est un facteur d'atténuation,
Lp le facteur de Lorentz-polarisation.

L'erreur statistique sur les comptages vaut :

$$\sigma(I) = \left[\left(\frac{I_1 + I_3 + I_5}{4} \right) + (I_2 + I_4) \right]^{1/2}$$

et la déviation standard sur le facteur de structure observé :

$$\sigma(F_{obs}) = \frac{\sigma(F^2_{obs})}{2\sqrt{I}}$$

avec

$$\sigma(F^2_{obs}) = \left[(Lp)^{-1} \, . \, A_t \, . \, \sigma(I) \right]^{1/2} \quad .$$

Une série de tests, inspirés par l'article de Troughton[88], a permis de contrôler nos enregistrements.

1 - Chaque réflexion est en fait mesurée deux fois : par $I_1 + I_5$ et par I_3 ; ces deux quantités, aux erreurs de fluctuations près, doivent être équivalentes. On admet que si

$$|I_1 + I_5 - I_3| \leq Q\sqrt{I_1 + I_5 + I_3}$$

avec Q = 2,58, 99% des mesures seront valables.

Sur les 2914 réflexions effectivement mesurées 98% des cas ont satisfait à cette relation.

2 - Chaque réflexion a été divisée en deux parties, I_1 et I_5, qui devraient être équivalentes en intensité. Tous cas ne satisfaisant pas à la relation

$$I_1^2 + I_5^2 / I_1 I_5 \geq 4$$

indique un décalage notable du maximum de la réflexion par rapport au θ correspondant à l'enregistrement.

Dans notre cas le profil des raies, bien résolues en K_{α_1} et K_{α_2} pour la plupart des réflexions, nous avait orientés sur le choix de K_{α_1} comme longueur d'onde à partir de laquelle nous avions déterminé les constantes θ, χ et Φ pour chaque cas. Aussi la relation précédente a dû être modifiée en choisissant la valeur 6.

3 - Les réflexions nulles ont été traitées de la même manière que les autres après avoir reçu, pour intensité brute, la valeur moitié de la plus faible mesure.

IV.2.2 - Corrections d'absorption

Elles ont été faites avec un coefficient d'absorption linéaire $\mu = 676 cm^{-1}$. Les équations des six plans décrivant le cristal sont données dans le Tableau XVIII.

Tableau XVIII

Equations des plans limitant le cristal utilisé $ax + by + cz - d = 0$ (cm)

a	b	c	d
0,0	-1,0	0,0	-0,01
1,0	0,0	0,0	-0,0125
0,0	1,0	0,0	-0,01
-1,0	0,0	0,0	-0,0125
0,0	0,0	1,0	-0,0275
-0,32	0,0	-1,0	-0,0235

CLICHE N° 2 - Cliché de cristal tournant autour de la direction [110] correspondant à un paramètre de 13,47 Å ; les strates 0, 4, 8 sont intenses alors que les strates 1, 2, 3, 5, 6 et 7 sont faibles.

CLICHE N° 3 - Diagramme de Weissenberg correspondant à la strate hoℓ. La figure 19 montre que les atomes lourds sont dans le plan (001) : leurs coordonnées z sont pratiquement nulles. Les rangées [4 0 ℓ], [8 0 ℓ] et [12 0 ℓ] sont les plus intenses suggérant que les atomes d'or ont des coordonnées x différant de $\vec{a}/4$.

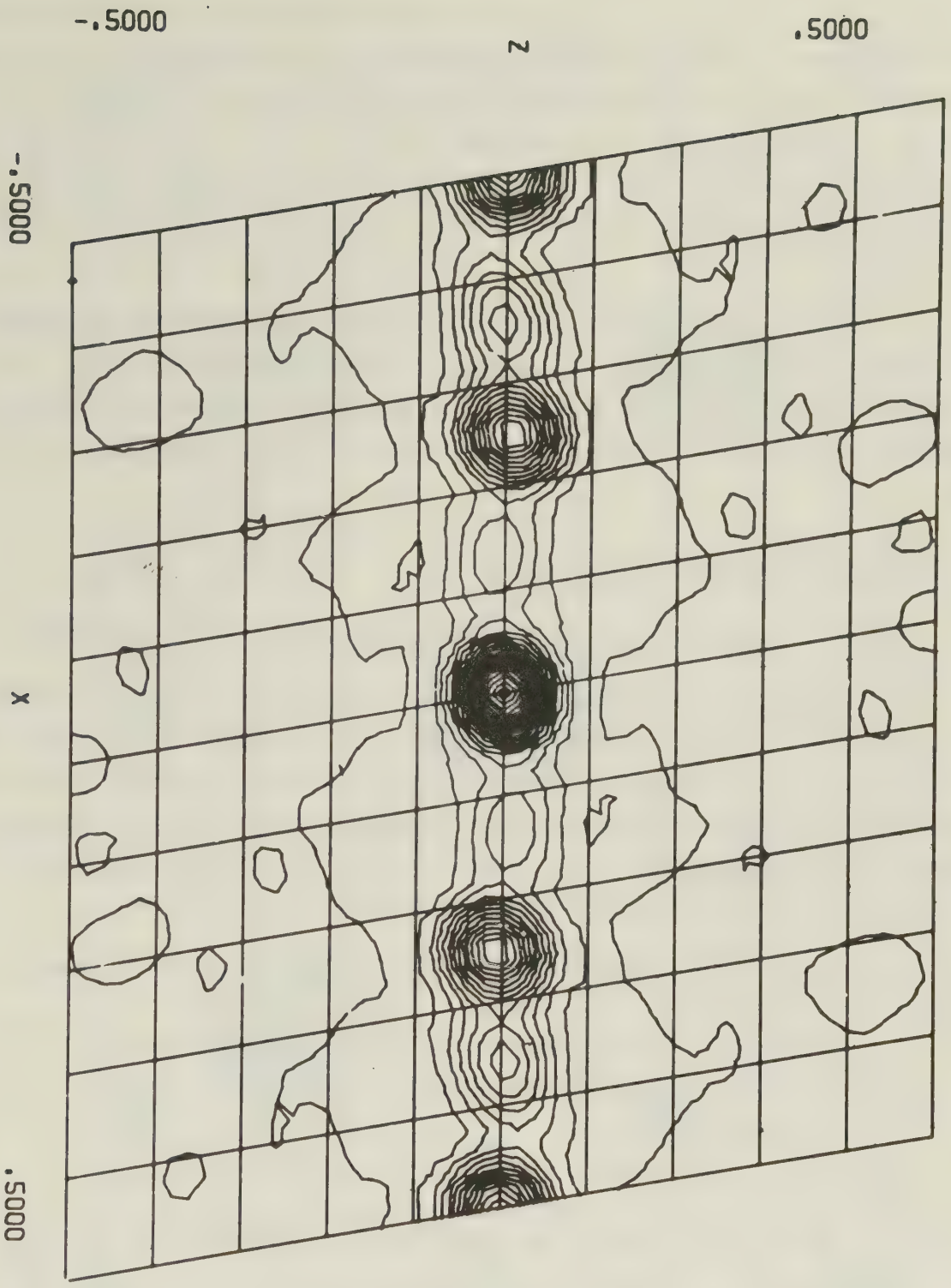


Fig.19

Le nombre élevé de réflexions à traiter ne permettait pas de choisir pour N, nombre de mailles élémentaires découpées dans chaque section du cristal, la valeur maximum (§ I.2.2). Un compromis entre le temps de calcul et la précision désirée sur le coefficient de transmission $A_{hk\ell}$ a dû être fait. Selon l'importance de l'absorption les valeurs de $A_{hk\ell}$, calculées à partir d'une valeur moitié de la valeur maximale de N, montrent des écarts de l'ordre de 1 à 3% par rapport à celles que l'on aurait obtenues à partir de N maximum. En moyenne le temps de calcul, pour chaque réflexion, était de une demi seconde sur l'ordinateur IBM 360/91.

L'amélioration due à de telles corrections a été sensible avant même tout affinement de la structure ; en effet, au même stade de résolution, les facteurs de fiabilité calculés à partir de l'ensemble des facteurs de structure corrigés ou non corrigés étaient de 0,193 et de 0,257, soit une différence de 0,064... .

IV.3 - Résolution de la structure

IV.3.1 - Interprétation de la fonction de Patterson à 3-dimensions

L'examen de la fonction de Patterson à trois-dimensions s'est révélé très encourageant car sur les 42 pics attendus, dus uniquement aux atomes lourds tels que l'or et l'iode, seuls 19 pics pouvaient leur être attribués. Ceci laissait supposer des superpositions de vecteurs Au-Au et Au-I. De plus, ainsi que le montre la projection de la fonction de Patterson sur le plan **xoz**, Figure 19, tous ces vecteurs interatomiques se trouvent situés dans le plan xoy.

Une coupe de la fonction de Patterson, Figure 20, en $z = 0$ permet de relever :

i 3 pics très élevés situés le long de la direction [110] ;
ii 4 pics de hauteur moyenne, dont 2 en $\vec{a}/2$ et $\vec{b}/2$;
iii 10 pics faibles ;
iv 2 pics très faibles.

Le Tableau XIX illustre les caractéristiques de ces pics.

L'identification (i), jointe à une étude du cliché de rotation autour de la direction [110] (cliché n° 2) ainsi que la strate hoℓ (cliché n° 3), permet de penser qu'il existe une translation supplémentaire voisine de $(\vec{a}+\vec{b})/4$ parallèlement à la rangée [110] pour le réseau des atomes d'or.

L'identification (ii) impose à deux vecteurs Au-Au, au moins, d'avoir pour composantes a/2, 0 et 0, b/2.

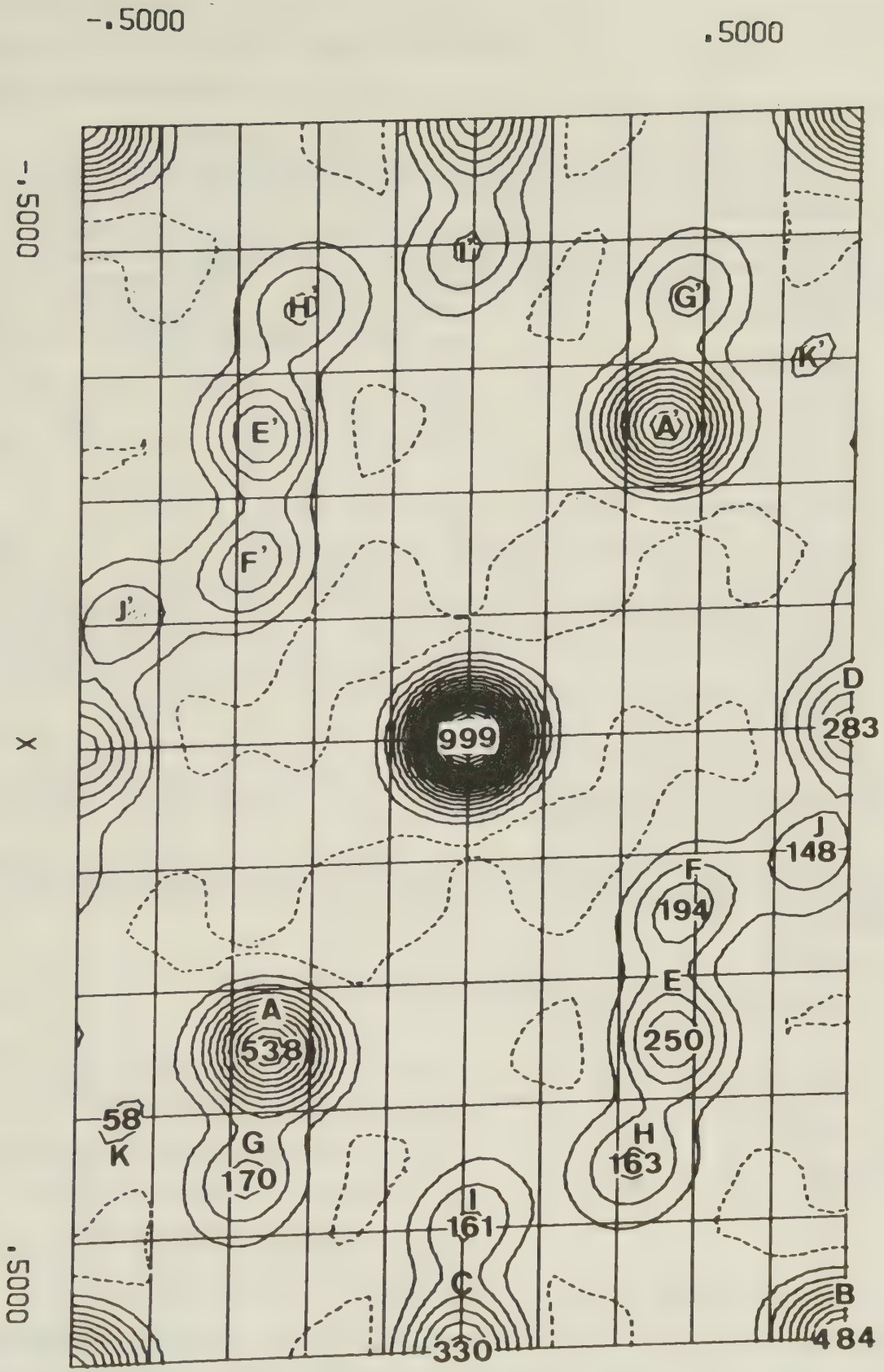

-.5000
.5000
-.5000
X
.5000
I'
H'
G'
K'
E'
A'
F'
J'
D
283
999
J
148
F
194
E
250
A
538
58
K
G
170
H
163
I
161
C
330
B
484

Fig. 20

Tableau XIX

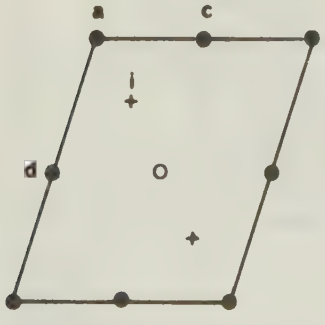
Coordonnées et hauteurs des principaux pics relevés à partir de la section de la fonction de Patterson, en z = 0,0, à 3-dimensions

Pics les plus intenses	A x = 0,252 y = -0,255	A' x = -0,252 y = 0,255	B x = 0,5 y = 0,5		
Hauteur	538	538	484		
Pics moyens	C x = 0,5 y = 0,0	D x = 0,0 y = 0,5	E x = 0,252 y = 0,270	E' x = -0,252 y = -0,270	
Hauteur	330	283	250*	250*	
Pics faibles	F F'	G G'	H H'	I I'	J J'
Hauteur	194	170	163	161	148**
Pics très faibles	K x = 0,304 y = -0,436		K' x = -0,304 y = 0,436		
Hauteur	58		58		

* En réalité la hauteur des pics E et E' est de 294 aux coupes $z = \pm 0{,}02$; ceci provient du fait qu'un des atomes d'or n'est pas exactement dans le plan xoy.

** Il en est de même des hauteurs des pics J et J' qui sont de 164 aux coupes $z = \pm 0{,}01$; ici c'est à la fois l'iode et l'or qui ne se trouvent pas dans le plan xoy.

L'interprétation est donc la suivante :



- 1 Au au sommet de la maille élémentaire du groupe $P_{\bar{1}}$: position a(0,0,0)
- 2 Au au milieu des côtés de la maille tels que : position $c(0,\frac{1}{2},0)$ et $d(\frac{1}{2},0,0)$
- 2 Au en position générale $i \begin{cases} x, y, z \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \end{cases}$ avec $x \neq y \neq 1/4$; $z \neq 0$.

Nous pouvons vérifier que l'ordre de grandeur des pics de Patterson, évalués à partir d'une telle hypothèse, est cohérent avec les valeurs du Tableau XIX. Les calculs ont été faits sans ponctualiser les atomes ce qui rend la comparaison approximative. Pour faciliter ce contrôle on a porté dans le Tableau XX les hauteurs relatives E_{ij} des pics attendus, normalisés par le pic à

l'origine de hauteur E_o, et celles des pics observés de la fonction de Patterson. Le facteur de multiplicité, déduit de ces valeurs, fournit le nombre de vecteurs de Patterson superposés.

Tous les calculs ont été faits à l'aide du programme JIMDAP que nous avons adapté pour l'ordinateur IBM 360/91 avec sortie sur traceur BENSON. Le calcul principal est un calcul de transformation de Fourier à 3-dimensions ; mais il est également associé à un programme de facteur de structure qui permet, outre les corrections habituelles de Lorentz-polarisation, de mettre sur bandes magnétiques toutes les données y compris les phases des facteurs de structure calculés. On peut effectuer : Patterson, séries de Fourier, séries-différence... le cas des neutrons est également prévu.

Tableau XX

Comparaison entre les hauteurs des pics de Patterson attendus et celles des pics observés.

Nature du pic de Patterson	$E_{ij} = E_o \frac{Z_i Z_j}{\sum Z_j^2}$	Hauteurs observées comparées à la hauteur du pic à l'origine		Facteur de multiplicité
Au-Au	0,15	A = A'	538.10^{-3} =	0,132 × 4
		B	484.10^{-3} =	0,121 × 4
		C	283.10^{-3} =	0,141 × 2
		D	330.10^{-3} =	0,15 × 2
		E = E'	294.10^{-3} =	0,147 × 2
Au-I	0,11	F = F'	194.10^{-3} =	0,097 × 2
		G = G'	170.10^{-3} =	0,085 × 2
		H = H'	163.10^{-3} =	0,082 × 2
		I = I'	161.10^{-3} =	0,08 × 2
		J = J'	164.10^{-3} =	0,082 × 2
I-I	0,07	K = K'	58.10^{-3} =	0,058 × 1

IV.3.2 - Séries de Fourier

Une série de Fourier, calculée avec les phases des cinq atomes d'or, a fourni les positions des atomes d'iode et de potassium. Une deuxième densité a révélé la position de tous les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone ; ces derniers étant mal résolus des anneaux de diffraction entourant les atomes d'or. Aussi avons-nous dû procéder par série-différence : nous avons soustrait la contribution des atomes d'or aux facteurs de structure calculés à partir des

positions des atomes d'or, d'iode et de potassium ; le facteur R correspondant était de 0,190. La méthode a été utilisée avec succès car trois des cinq atomes d'or sont situés sur des centres de symétrie. Nous disposions alors d'une hypothèse de départ que nous avons contrôlée en s'assurant, au préalable, que les distances interatomiques calculées à partir des positions relevées étaient cohérentes. A ce stade le facteur R était de 0,174.

Une vue de la distribution de la densité électronique est indiquée sur la figure 21.

IV.3.3 - Affinements

Les affinements des paramètres de la structure par la méthode des moindres carrés ont été conduits par étapes. Nous avons fait usage d'un schéma de pondération qui comporte :

- un terme σ_1 dû à l'erreur statistique sur les comptages (§ IV.2.1),
- un terme σ_2 qui rend compte de l'incertitude, sur chaque réflexion, de la correction d'absorption tel que :

$$\sigma_2 = k \cdot F_o \cdot A^{*}_{hk\ell}{}^{1/2} ,$$

où F_o est le facteur de structure observé corrigé du facteur de Lorentz-polarisation ;

$A^{*}_{hk\ell}$ le coefficient d'absorption ; c'est-à-dire le nombre par lequel l'intensité mesurée doit être multipliée pour donner l'intensité réelle ($A^{*}_{hk\ell} = A^{-1}_{hk\ell}$) ;

k un facteur de normalisation ; il a été déterminé empiriquement de telle manière que l'erreur sur le facteur de structure soit de l'ordre de 10 %. Ici k = 0,00571.

Après 3 cycles de moindres carrés où tous les paramètres de position ainsi que le facteur d'agitation thermique isotrope de chaque atome étaient variables, le facteur de fiabilité

$$R(F) = \sum |F_o - F_c| \Big/ \sum |F_o|$$

est passé de 0,174 à 0,149 pour les 2667 réflexions dont la valeur est supérieure à l'écart-type $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Puis trois cycles avec des facteurs d'agitation anisotrope pour les seuls atomes lourds ont abouti à R = 0,075 ; enfin deux itérations

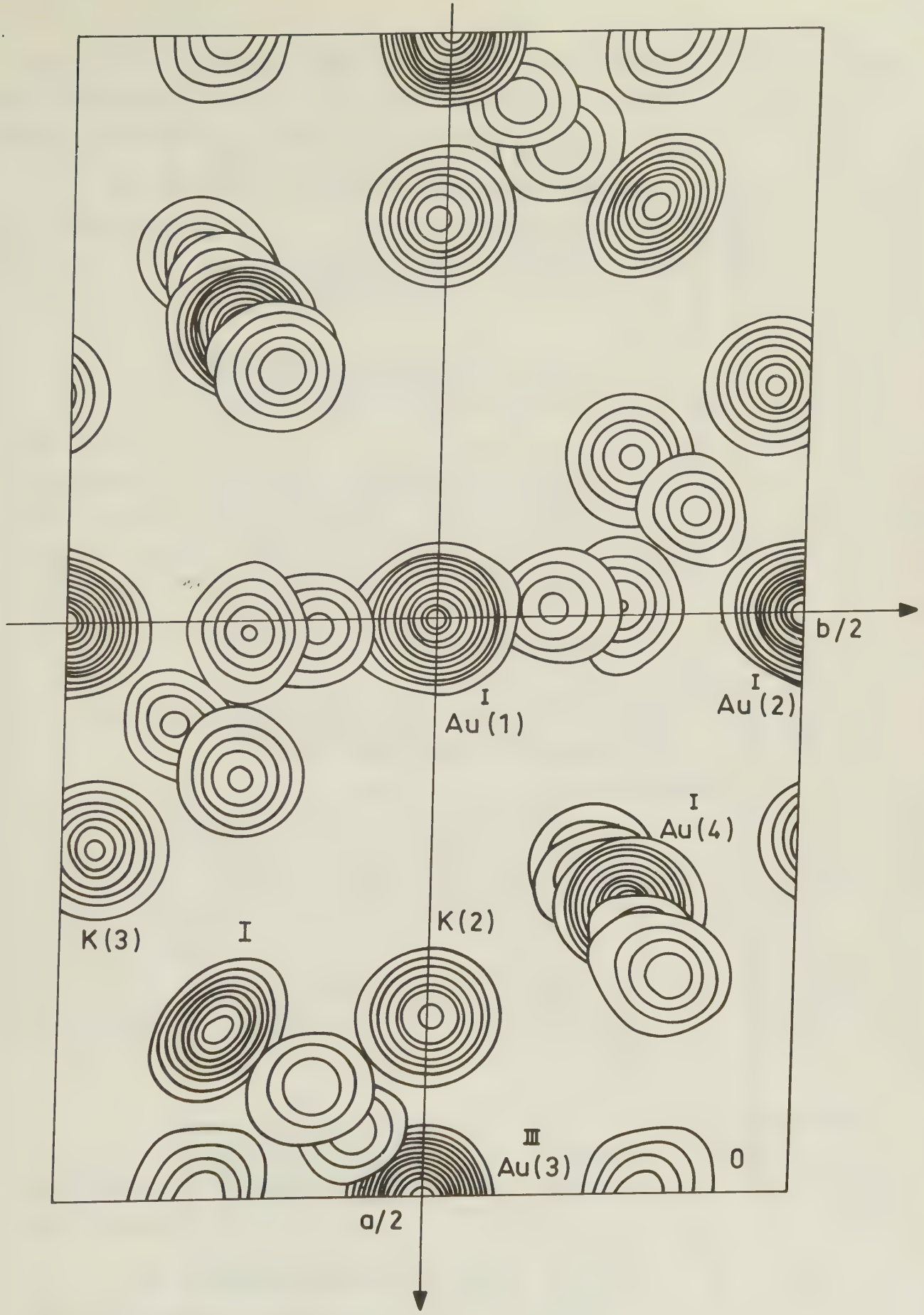


Fig. 21

Tableau XXI

Paramètres de positions et d'agitation thermique des atomes avec leurs déviations standards

	x/a	y/b	z/c	$\beta_{11}.10^4$	$\beta_{22}.10^4$	$\beta_{33}.10^4$	$\beta_{12}.10^4$	$\beta_{13}.10^4$	$\beta_{23}.10^4$
Au^{I} (1)	0,00000	0,00000	0,00000	68 (1)	201 (2)	55 (1)	-4 (1)	17 (1)	24 (1)
Au^{I} (2)	0,00000	0,50000	0,00000	59 (1)	187 (2)	51 (1)	16 (1)	3 (1)	20 (1)
Au^{III} (3)	0,50000	0,00000	0,00000	49 (1)	132 (2)	46 (1)	-3 (1)	7 (1)	25 (1)
Au^{I} (4)	0,24738(6)	0,26083(10)	-0,01879(7)	60 (1)	173 (2)	66 (1)	6 (1)	13 (1)	38 (1)
I	0,3518 (1)	-0,2798 (2)	0,0010 (1)	113 (1)	249 (3)	83 (1)	-98 (2)	3 (1)	50 (2)
K (1)	0,0000	0,0000	0,5000	42 (3)	129 (9)	80 (5)	2 (4)	14 (3)	21 (6)
K (2)	0,3441 (3)	0,0088 (6)	0,4146 (4)	51 (2)	188 (8)	74 (4)	2 (4)	7 (3)	52 (5)
K (3)	0,1957 (3)	-0,4534 (6)	-0,4544 (4)	64 (3)	163 (8)	84 (4)	16 (4)	28 (3)	44 (4)
O	0,4984(16)	0,3048(25)	-0,3603(16)	100(14)	269(39)	90(16)	-35(19)	19(13)	33(20)
N (1)	0,0090(17)	-0,2489(22)	-0,3312(15)	104(15)	158(32)	43(15)	-15(18)	24(12)	-6(17)
C (1)	0,0082(16)	-0,1590(27)	-0,2111(20)	62(13)	185(39)	91(23)	-1(18)	5(14)	74(25)
N (2)	0,1353(13)	-0,2644(22)	0,3290(14)	58(10)	185(32)	43(14)	8(15)	-9(10)	-1(16)
C (2)	0,0867(15)	-0,3501(25)	0,2090(21)	62(12)	134(32)	116(24)	48(16)	34(15)	61(22)
N (3)	0,4033(17)	-0,1476(32)	-0,3462(16)	89(14)	351(53)	34(15)	-8(22)	-4(12)	58(22)
C (3)	0,4420(15)	-0,0921(26)	-0,2197(20)	57(11)	161(36)	91(22)	-3(16)	28(14)	37(21)
N (4)	0,3109(16)	0,3270(29)	0,3184(17)	82(14)	302(47)	70(18)	46(20)	18(13)	94(23)
C (4)	0,2858(16)	0,2973(31)	0,1963(24)	51(12)	223(44)	139(28)	39(19)	44(15)	87(28)
N'(4)	0,2152(14)	0,2222(25)	-0,3509(14)	69(12)	252(39)	42(14)	9(17)	8(10)	43(18)
C'(4)	0,2240(14)	0,2294(31)	-0,2322(22)	33(10)	249(48)	105(25)	-26(18)	8(13)	-5(26)

où tous les atomes étaient affectés d'une agitation thermique anisotrope ont permis d'atteindre un facteur R de 0,072. Une liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans l'Appendice V .

En cours de résolution, il était devenu évident que l'or dans la maille se trouvait sous deux états de valence ; les facteurs de diffusion atomique correspondant à Au^{I} et Au^{III} ont été introduits dans les calculs. Les paramètres finaux de la structure sont donnés dans le Tableau XXI.

IV.3.4 - Discussion des résultats

Les atomes d'or, à l'exception d'un seul correspondant à l'ion complexe $[Au(CN)_2]^-$, sont situés sur des centres de symétrie ; ceci, joint au fait que l'étude de la structure a été réalisée à 3-dimensions, nous a fourni un ensemble de valeurs très cohérentes en dépit du grand nombre d'atomes lourds présents. Les distances interatomiques et les angles au niveau des ions $[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_2I_2]^-$ sont indiqués dans le Tableau XXII.

Tableau XXII

Distances interatomiques et angles au niveau des ions complexes $[Au^{I}(CN)_2]^-$ et $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$

	$[Au^{I}(CN)_2]^-$ en position générale	$[Au^{I}(CN)_2]^-$ en position spéciale	$[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$
distances	Au(4)-C(4) = 1,998(22)Å Au(4)-C'(4) = 1,993(22) C(4)-N(4) = 1,12(3) C'(4)-N'(4) = 1,13(3)	Au(1)-C(1) = 1,998(19)Å Au(2)-C(2) = 1,997(19) C(1) - N(1) = 1,12(2) C(2) - N(2) = 1,14(2)	Au(3)-C(3) = 1,993(18)Å C(3) - C(3) = 1,16(2) Au(3)-I = 2,618(1)
angles	C(4)-Au(4)-C'(4) = 175°(0°8) Au(4)-C(4)-N(4) = 176°(2°) Au(4)-C'(4)-N'(4) = 176°(2°)	Au(1)-C(1)-N(1) = 178°(2°) Au(2)-C(2)-N(2) = 179°(2°)	Au(3)-C(3)-N(3) = 177°(2°) I-Au(3)-C(3) = 88°2(0°5)

La valeur moyenne des distances Au-C de $1,99 \pm 0,02$ Å est excellente ainsi que celle de la triple liaison $-C \equiv N$ de $1,13 \pm 0,03$ Å toutes deux sont très voisines des résultats déjà trouvés lors de notre étude sur $K[Au(CN)_4],H_2O$ par la diffraction des neutrons.

Les liaisons $Au-C \equiv N$ s'écartent peu de la linéarité et la symétrie de l'ion $[Au(CN)_2I_2]^-$, aux erreurs expérimentales près est D_{2h} ; celle des ions $[Au(CN)_2]^-$, en position particulière, $D_{\infty h}$.

DEUXIEME PARTIE

RELATIONS STRUCTURE - INTERACTIONS

ET PROPRIETES PHYSIQUES DES

COMPOSES A VALENCES MIXTES

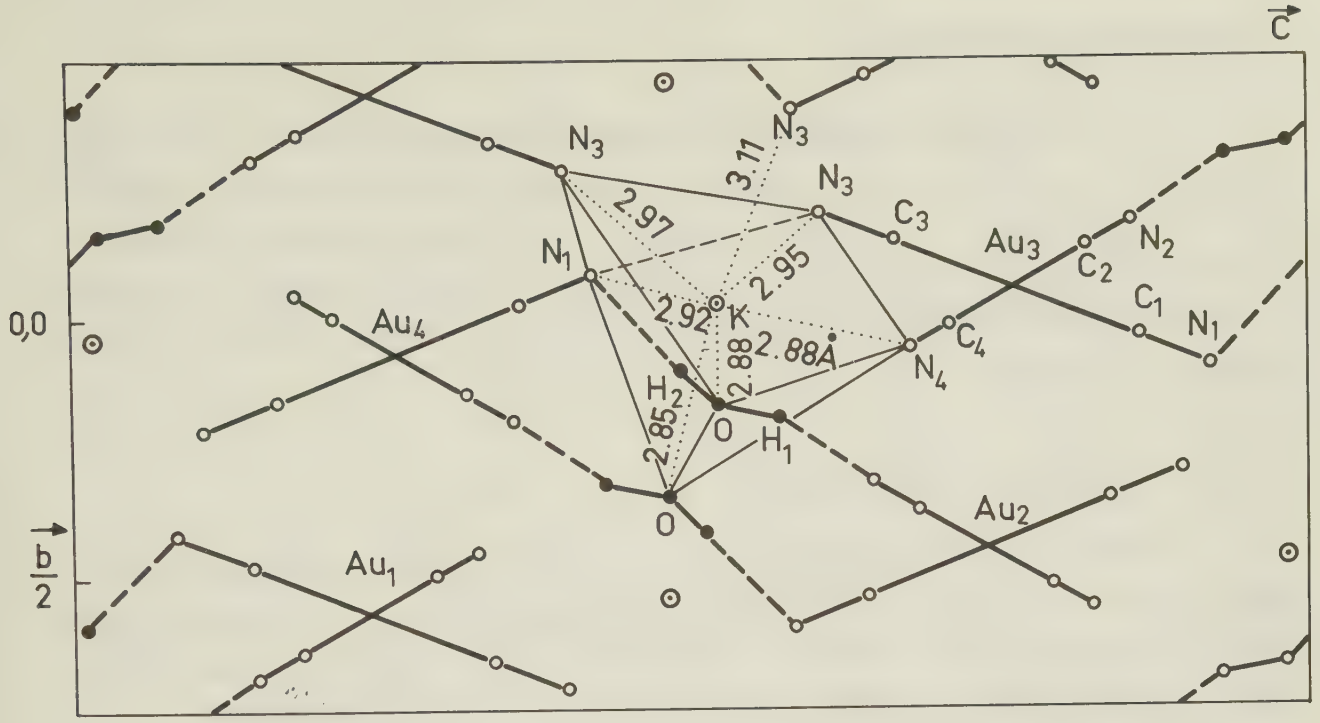
INTRODUCTION

Après une brève description des structures que nous avons résolues, il nous a paru intéressant d'examiner si, dans un domaine spécifique, il était possible d'établir des correspondances du type relations structure-interactions et propriétés physiques. Il ne s'agit évidemment pas d'une étude théorique mais de déduire d'une étude phénoménologique les caractéristiques principales, sous forme de propriétés physiques, que peut présenter toute une classe de composés à valences mixtes.

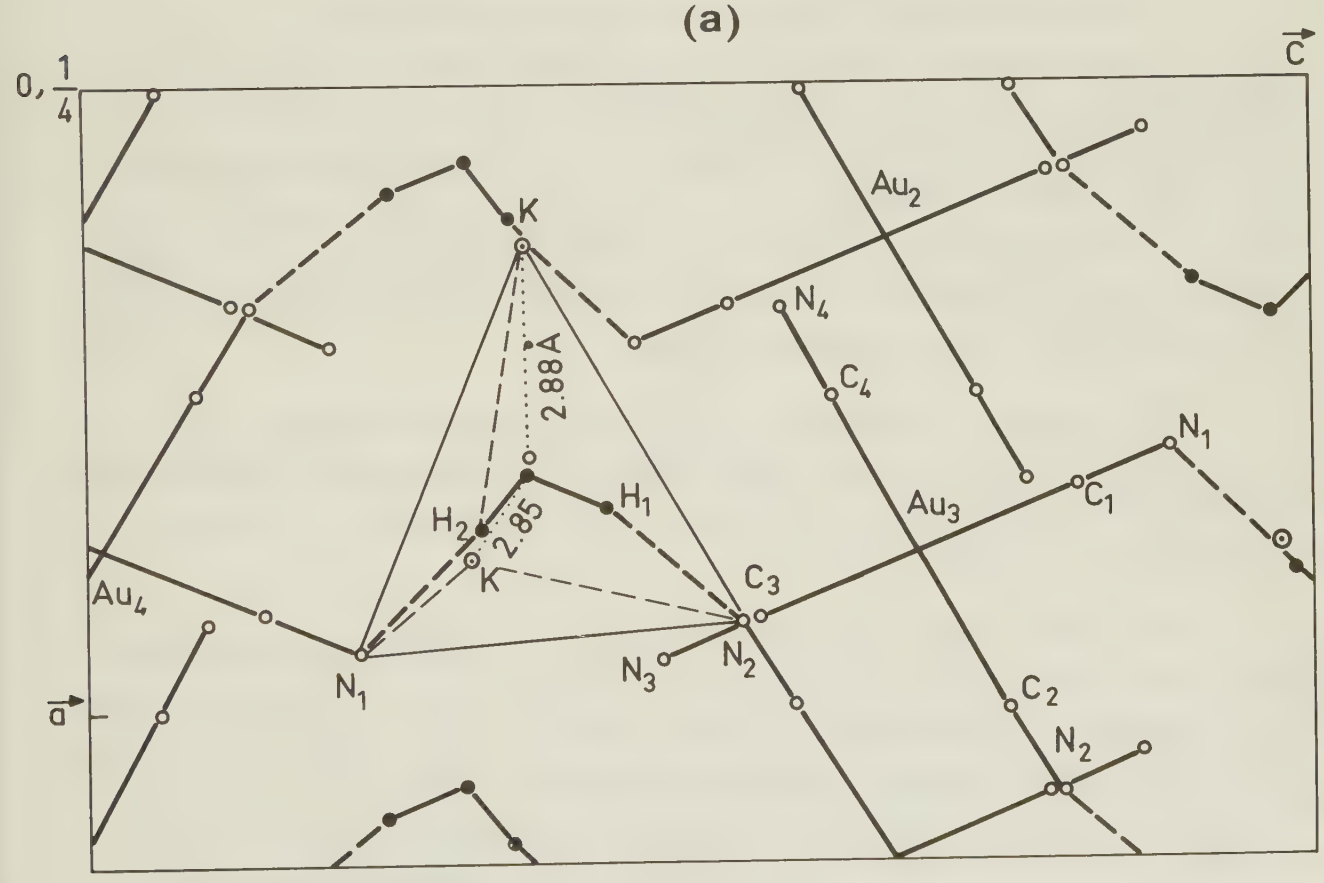
Cette catégorie de composés, très riche, a déjà fait l'objet de nombreuses études dans un passé récent ; le problème n'est pas de revoir ces propriétés physiques, bien connues, mais de les regrouper comme effets accompagnant systématiquement le phénomène de valence mixte. Elles concernent les structures électronique et moléculaire, les spectres électroniques, la conductivité électronique et le magnétisme moléculaire des systèmes à valences mixtes qui forment un ensemble offrant un champ d'études unique en chimie. Une classification de ces composés a pour but de fournir un moyen rapide de détecter ceux d'entre eux qui possèderaient d'intéressantes propriétés. Elle est fondée sur la théorie qualitative du champ des ligandes et s'établit en tenant compte des facteurs qui déterminent les fonctions d'onde de la couche des électrons de valence. Elle fait intervenir la force du champ des ligandes et la symétrie au niveau du site, ce qui permet de corréler l'étendue de la délocalisation électronique avec les propriétés optiques, la résistivité et les propriétés magnétiques. Nous avons réservé un paragraphe au "phénomène de transport et magnétisme", bien que les composés étudiés ne comportent pas d'ions paramagnétiques, car il nous semblait dommage d'amputer les propriétés physiques, dues à la valence mixte, de cet aspect important.

L'introduction des problèmes de dimensionnalité, dans les divers phénomènes physiques, est une tendance qui se manifeste dans un grand nombre d'études : structures magnétiques à une et deux dimensions, phénomène de supraconductivité à deux dimensions, conductivité métallique à une dimension ... tant dans les études théoriques qu'expérimentales[47]. Les interactions que l'on peut espérer créer, dans les composés à valence mixte, s'interprètent particulièrement bien dans un tel contexte.

Nous examinons dans le composé $K_5[Au^{III}(CN)_2I_2, 4\,Au^{I}(CN)_2], 2\,H_2O$ à valences mixtes les interactions susceptibles d'y être créées. Nous indiquerons comment un modèle simple, fondé sur la symétrie des sites ioniques[74] peut servir pour établir une classification et pour faciliter l'interprétation de certaines propriétés, parfois spectaculaires, de ces substances exceptionnelles que sont les composés à valences mixtes.


c
N3
N3
N3
3.11
2.97
C3
Au3
N2
N1
2.95
C2
C1
2.92
K
2.88Å
N1
0,0
Au4
C4
N4
H2
2.88
2.85
O
H1
Au2
O
b/2
Au1

(a)


c
0, 1/4
Au2
K
N4
2.88Å
C4
N1
H1
C1
H2
2.85
Au3
K
C3
Au4
N1
N3
N2
C2
a
N2

(b)

Fig.22

V - DESCRIPTIONS STRUCTURALES

Les arrangements géométriques des unités structurales similaires, dans les structures que nous avons résolues, peuvent être décrits de manière identique pour l'auricyanure, l'aurichlorocyanure et l'auro-auri-iodocyanure de potassium hydratés. Seul le composé iodé se prête à une étude des interactions pouvant exister entre les éléments métalliques, engagés dans le réseau cristallin, sous deux états de valence.

V.1 - Structure de $K[Au(CN)_4],H_2O$

Nous avons déjà discuté la géométrie et la précision des résultats obtenus en ce qui concerne l'ion $[Au(CN)_4]^-$ au paragraphe II.3.3. Rappelons simplement que la symétrie du complexe plan carré est, aux erreurs expérimentales près, D_{4h} c'est-à-dire celle des complexes du type $[M(CN)_4]^-$ en général.

Quant à la molécule d'eau elle est légèrement déformée par rapport à la molécule en phase vapeur. Les distances des deux protons à l'oxygène sont de $0,92 \pm 0,02$ Å et de $0,88 \pm 0,03$ Å ; l'angle H - O - H étant de $113^\circ5 \pm 2^\circ5$. Cette déformation angulaire est intermédiaire entre celle observée dans $SO_4Cu.5H_2O$ [7] où il existe un angle de 114° et dans $CuCl_2.2H_2O$ où l'angle est de $108^\circ5$ [69]. Ce résultat est en accord avec l'observation de Hamilton[41] selon laquelle l'angle de la molécule d'eau est constamment supérieur dans les cristaux hydratés à celui de la molécule isolée.

La structure, en projection sur (100) et (010) est indiquée sur les figures 22a et 22b. Les ions plan-carré $[Au(CN)_4]^-$ se répartissent dans des plans parallèles, d'épaisseur finie, perpendiculaires à la direction $\vec{c}$ et centrés sur $z = 1/4$ et $z = 3/4$.

Les quatre ions complexes de la maille sont réunis deux à deux d'un plan à l'autre par des ponts d'hydrogène reliant deux atomes d'azote en position "cis" d'un même ion à deux molécules d'eau différentes. Ces liaisons, d'ailleurs assez faibles, correspondent à des distances O-H(2) ... N(1) de $3,14 \pm 0,01$ Å. L'écart par rapport à la linéarité des liaisons H, les angles O-H ... N étant de $155^\circ8 \pm 1^\circ9$ et de $174^\circ6 \pm 2^\circ4$, est typique de la flexibilité d'une telle liaison[41]. Elles contribuent néanmoins à la formation d'une structure stable en isolant les ions $[Au(CN)_4]^-$ les uns des autres. Le réseau de liaisons H

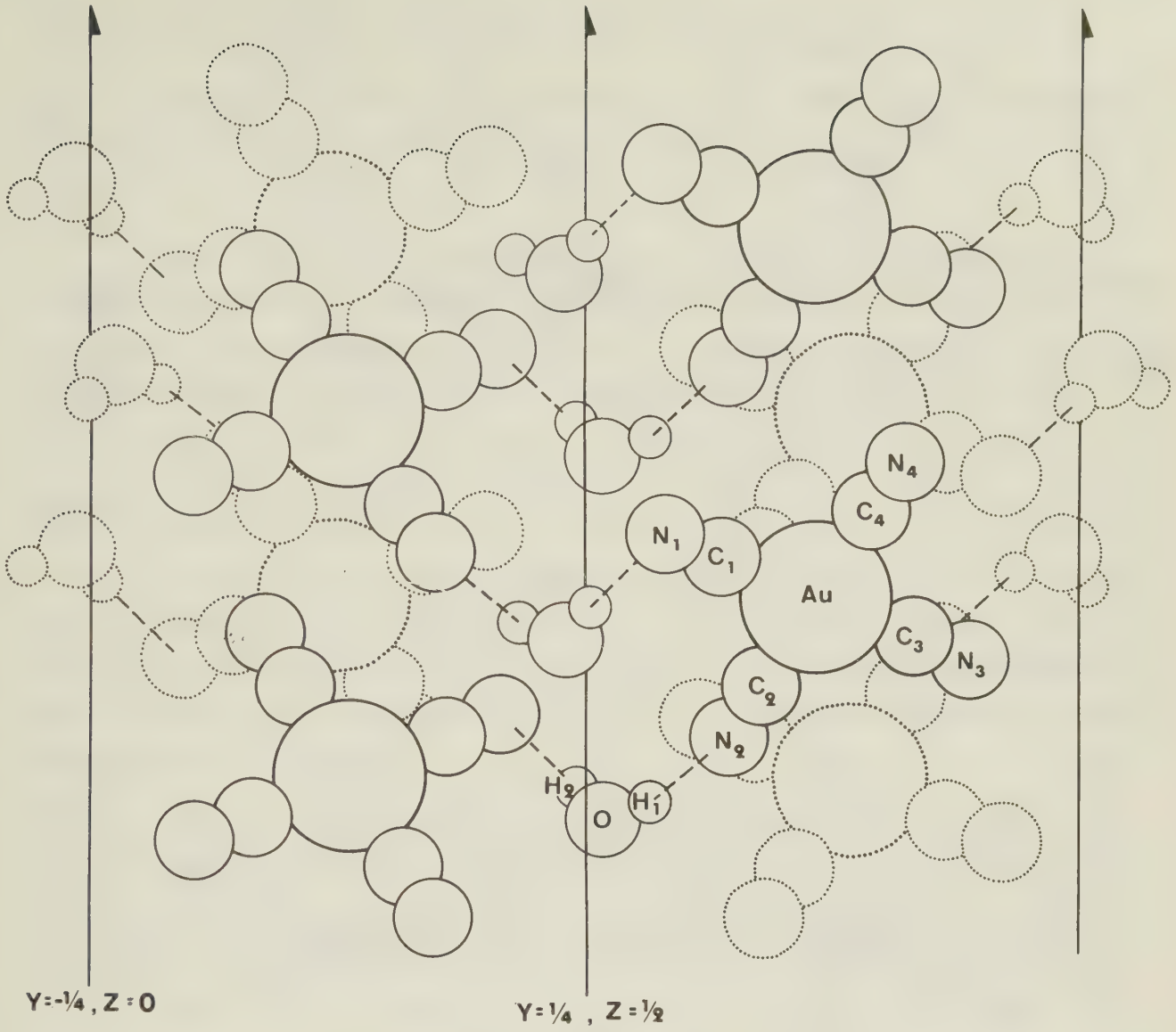
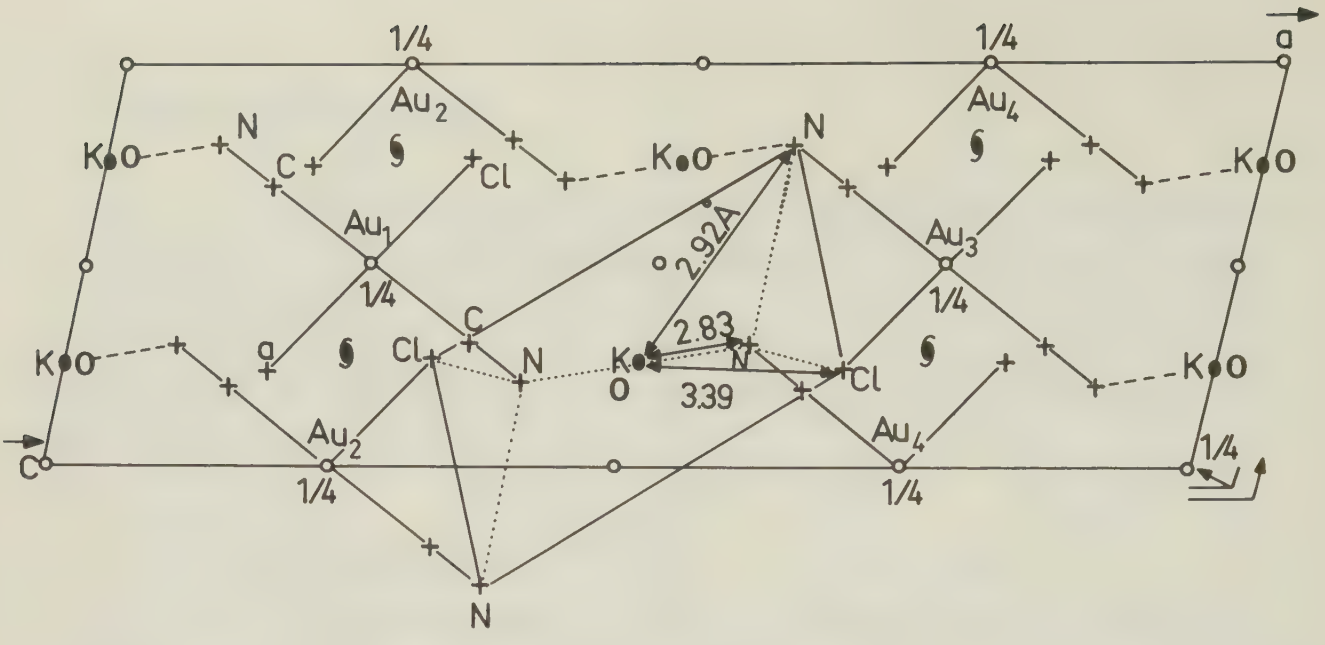
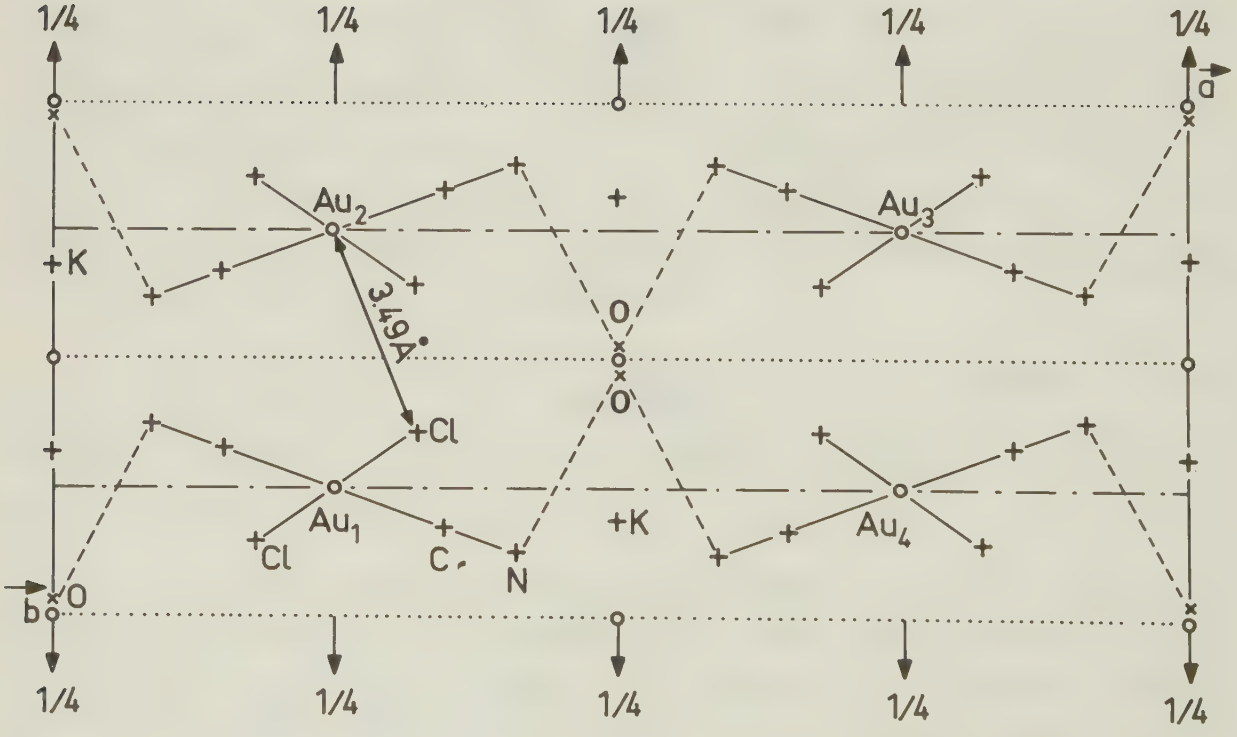


Fig.23


1/4
1/4
a
Au2
Au4
K
O
N
C
Cl
Au1
Au3
2.92Å
2.83
3.39
1/4
C
a
Cl
N
K
O
N
Cl
Au2
Au4
1/4
1/4
1/4
N

(a)


1/4
1/4
1/4
1/4
1/4
a
Au2
Au3
K
3.49Å
O
O
Cl
Au1
Cl
C
N
+K
Au4
O
b
1/4
1/4
1/4
1/4
1/4

(b)

Fig. 24

s'enroule en chaîne infinie autour des axes binaires hélicoïdaux parallèles à la direction $\vec{a}$ en $y = -1/4$, $z = 0$ et $y = 1/4$, $z = 1/2$ (figure 23).

Les molécules d'eau, ainsi que les ions K^+, s'intercalent dans des plans parallèles aux plans des ions métalliques et situés au voisinage de $z = 0$ et $z = 1/2$.

Parmi les diverses géométries qu'adopte l'entourage de la molécule d'eau dans les cristaux[22] celle-ci est proche d'une disposition tétraédrique. Les atomes de potassium, dont les distances à l'oxygène sont de 2,85 et 2,88 Å, occupent les sommets du tétraèdre qui correspondent aux orbitales des paires d'électrons non partagées, les deux autres sommets correspondant aux atomes d'azote accepteurs de liaisons H. Cette géométrie idéale est cependant un peu déformée, les angles du tétraèdre de coordination étant compris entre 86 et 135°.

Il en est de même du polyèdre de coordination entourant l'atome de potassium assimilable à un prisme trigonal dont les sommets sont constitués par deux oxygènes et quatre azotes avec un septième azote se projetant approximativement au centre d'une face rectangulaire du prisme. Toutes les distances sont comprises entre 2,85 et 3,11 Å .

Toutes les autres distances intermoléculaires, entre les atomes des ions tétracyanés entre eux, correspondent à des contacts de Van der Waals. La distance la plus courte est de 3,06 Å, entre l'atome d'azote N(4) et l'atome d'or de l'ion voisin, permettant ainsi un contact plus étroit selon la direction $\vec{b}$.

V.2 - Structure de $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$

Les ions complexes $[Au(CN)_2Cl_2]^-$, situés sur des centres de symétrie, forment un composé "trans" ; ce qui différencie un peu l'architecture cristalline par rapport au composé précédent.

Des schémas de la structure projetée le long de [010] et [001], figures 24a et 24b, montrent, comme dans le cas de l'auricyanure, la répartition des ions $[Au(CN)_2Cl_2]^-$ en plans parallèles entre eux et perpendiculaires à la direction $\vec{a}$. Ces plans, situés en $x = 1/4$ et $x = 3/4$, sont séparés par des plans contenant les atomes de potassium et les molécules d'eau en $x = 0$ et $x = 1/2$.

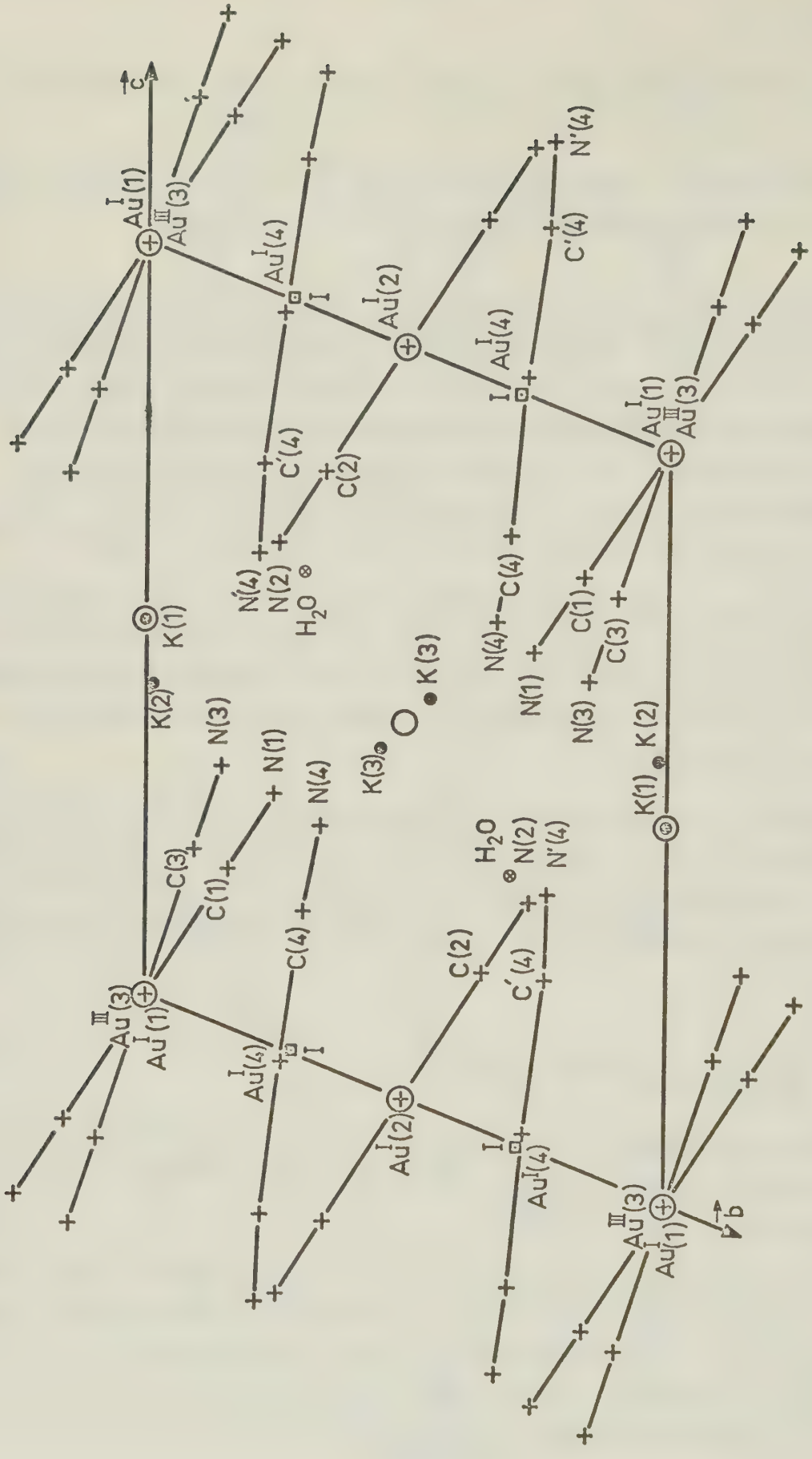

c
Au(1)
Au(3)
Au(4)
Au(2)
Au(4)
Au(1)
Au(3)
K(1)
K(2)
K(3)
K(3)
K(1)
K(2)
N(3)
N(1)
N(4)
C(3)
C(1)
C(4)
C(2)
C'(4)
N(2)
N'(4)
H2O
N(4)
C(4)
N(1)
C(1)
C(3)
N(3)
N(4)
C'(4)
N'(4)
C(2)
C(4)
N(2)
H2O
Au(1)
Au(3)
Au(4)
Au(2)
Au(4)
Au(1)
Au(3)
b

Fig. 25

La molécule d'eau est située sur l'axe binaire et relie entre eux, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, deux ions complexes. La distance N ... O de 3,14 Å correspond probablement à une liaison hydrogène faible. En effet, bien qu'il existe dans le voisinage immédiat de l'oxygène deux atomes d'oxygène à 3,09 Å et deux atomes de chlore à 3,39 Å, la disposition géométrique est peu favorable à une liaison hydrogène O ... O et la distance Cl ... Cl est trop grande pour que de telles hypothèses soient retenues.

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau est coordonné de manière plan-trigonale, les sommets du triangle étant constitués respectivement par les deux autres atomes d'azote accepteurs de la liaison hydrogène et par l'atome de potassium situé sur le même axe binaire que la molécule d'eau.

Le polyèdre de coordination entourant le potassium est encore un prisme trigonal déformé dont les sommets sont constitués par quatre azote et deux chlore avec comme septième atome un oxygène à 2,66 Å se projetant au centre d'une face rectangulaire du prisme. Toutes les autres distances sont comprises entre 2,84 et 3,39 Å .

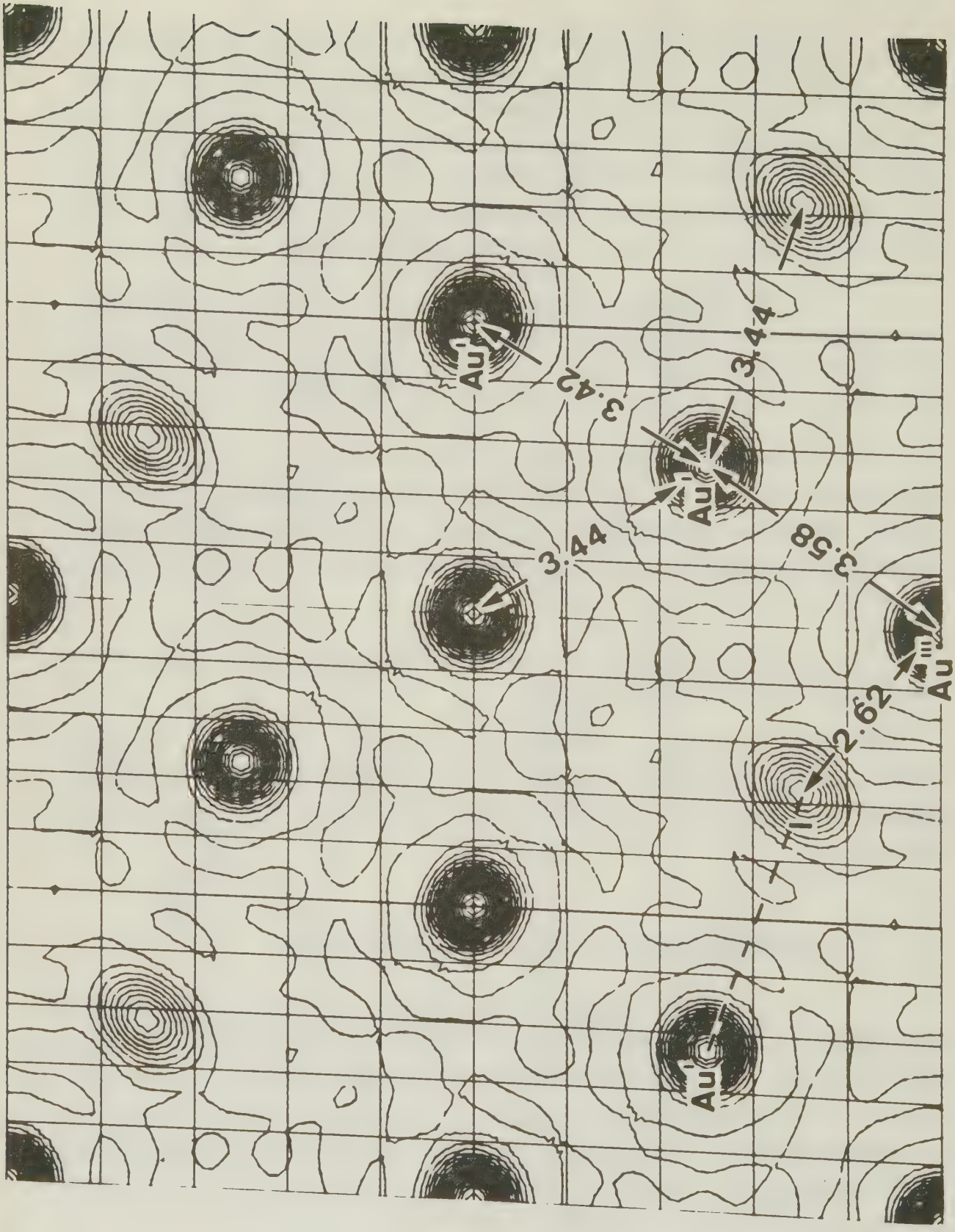
Les couches d'ions métalliques sont ici reliées entre elles par un réseau infini de liaisons hydrogène.

Entre le métal Au^{III} d'un ion complexe et chaque atome de chlore d'un ion voisin la distance est de 3,49 Å, analogue à la distance de 3,47 Å, trouvée dans le composé Au_2Cl_6 [23] et correspondant à un simple contact de Van der Waals.

V.3 - Structure de $K_5[Au^{III}(CN)_2I_2, 4Au^{I}(CN)_2], 2H_2O$

La structure est constituée par des couches parallèles au plan (001) dans lesquelles se distribuent les ions complexes $[Au^{I}(CN)_2]^-$ et $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$ dans le rapport 4/1 ; ces couches alternent avec des feuillets où se situent les ions K^+ et les molécules d'eau (Fig.25). A l'intérieur de la couche, les ions complexes $[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_2I_2]^-$ s'empilent avec leurs groupements CN à peu près perpendiculairement au plan (001) ; dans ce plan ou dans son voisinage immédiat sont situés tous les atomes d'or et d'iode de la maille.

Les atomes d'or, à l'exception d'un seul correspondant à un ion complexe $[Au(CN)_2]^-$, sont situés sur des centres de symétrie.



- Fig. 26 -

Entre les couches se disposent les cinq ions K^+ et les deux molécules d'eau contenues dans la maille. La configuration des atomes autour des ions potassium est de type octaédrique. Ceci est particulièrement visible pour les six atomes d'azote entourant K(1). Autour de K(2) la proximité de l'iode déforme l'entourage d'atomes d'azote, et parmi les six proches voisins de l'atome K(3) il existe deux atomes d'oxygène. Les distances interatomiques entourant les ions potassium sont indiquées dans le Tableau XXIII.

Tableau XXIII

Distances interatomiques dans les configurations octaédriques autour des ions potassium

K(1) - N'(4) = 2,77(2) Å	K(2) - O = 2,76(2) Å	K(3) - N(4) = 2,82(2) Å
K(1) - N(2) = 2,80(2)	K(2) - N(4) = 2,83(2)	K(3) - N(1) = 2,87(2)
K(1) - N(1) = 2,87(2)	K(2) - N(2) = 2,87(2)	K(3) - N'(4) = 2,90(2)
	K(2) - O' = 2,95(2)	K(3) - N(2) = 2,94(2)
	K(2) - N'(4) = 2,96(2)	K(3) - N(3) = 2,98(2)
	K(2) - N(3) = 2,96(2)	K(3) - N'(1) = 3,05(2)

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau a, parmi ses proches voisins, trois atomes d'azote situés aux distances 3,13, 3,27 et 3,33 Å. La première de ces distances correspond à une liaison hydrogène faible ; il semble peu probable que l'une ou l'autre des deux autres distances O ... N corresponde à une telle liaison car, compte tenu de la précision sur la position des atomes légers, elles sont relativement grandes par rapport aux valeurs habituelles. La situation est comparable à celle de $MgSO_4, 4H_2O$ [8] où un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau n'est pas engagé dans un pont hydrogène et où l'orientation des molécules d'eau n'est pas uniquement déterminée par la géométrie des liaisons mais aussi par les interactions électrostatiques avec les cations.

Entre les couches, les interactions sont telles qu'il n'existe pratiquement pas de clivage parallèle au plan (001). C'est dans le plan des atomes métalliques que se produit l'interaction la plus intéressante. Les distances interatomiques principales des atomes dans ce plan sont portées sur la figure 26 qui représente une coupe de la densité électronique de la cote z = 0. Les distances Au(4) - Au(1) de 3,444, Au(4)-Au(2) de 3,419 et Au(4)-Au(3) de 3,577 Å, cette dernière un peu plus grande, sont comparables à celles qui existent dans le composé AuCN [101] de 3.40 Å .

Tableau XXIV

Déplacements moyens (Å) des atomes le long des axes principaux des ellipsoides d'agitation thermique et angles par rapport aux axes cristallographiques

	i	Ecart-type	B^1	α	β	γ
Au(1)	1	0,147 (2)	1,7	101°	90°	21°
	2	0,201 (1)	3,2	145	121	79
	3	0,237 (1)	4,4	122	31	108
Au(2)	1	0,143 (1)	1,6	83	87	30
	2	0,195 (1)	3,0	155	63	85
	3	0,226 (1)	4,0	66	27	120
Au(3)	1	0,137 (1)	1,5	90	93	22
	2	0,167 (1)	2,2	132	135	69
	3	0,191 (1)	2,9	42	135	85
Au(4)	1	0,163 (1)	2,1	96	97	15
	2	0,195 (1)	3,0	143	123	78
	3	0,206 (1)	3,3	54	146	81
I	1	0,153 (2)	1,8	52	42	106
	2	0,183 (2)	2,6	89	82	164
	3	0,344 (2)	9,3	38	130	88
K(1)	1	0,162 (6)	2,1	35	64	91
	2	0,168 (7)	2,2	123	62	55
	3	0,200 (6)	3,2	79	140	35
K(2)	1	0,167 (4)	2,2	79	108	22
	2	0,181 (4)	2,6	155	112	69
	3	0,213 (4)	3,6	112	29	86
K(3)	1	0,170 (5)	2,3	126	95	29
	2	0,195 (5)	3,0	89	172	76
	3	0,211 (5)	3,5	36	96	65
O	1	0,19 (2)	2,8	90	84	30
	2	0,22 (2)	3,8	137	131	64
	3	0,30 (2)	7,1	47	139	77
N(1)	1	0,12 (2)	1,1	97	77	35
	2	0,21 (2)	3,5	118	148	58
	3	0,27 (2)	5,8	29	118	78
C(1)	1	0,16 (2)	2,0	91	137	26
	2	0,19 (2)	2,8	141	113	98
	3	0,23 (2)	4,2	51	124	115
N(2)	1	0,12 (2)	1,1	75	82	39
	2	0,20 (2)	3,2	152	61	82
	3	0,24 (2)	4,5	67	30	128
C(2)	1	0,14 (2)	1,5	53	114	87
	2	0,20 (2)	3,2	55	58	149
	3	0,23 (2)	4,2	56	75	59
N(3)	1	0,10 (3)	0,8	86	101	18
	2	0,24 (2)	4,5	158	109	73
	3	0,30 (2)	7,1	111	22	96
C(3)	1	0,16 (2)	2,0	37	68	134
	2	0,19 (2)	2,8	95	130	116
	3	0,22 (2)	3,8	53	132	55
N(4)	1	0,14 (2)	1,5	88	116	13
	2	0,22 (2)	3,8	157	68	77
	3	0,27 (2)	5,8	67	35	92
C(4)	1	0,15 (3)	1,8	18	97	114
	2	0,21 (2)	3,5	92	23	133
	3	0,25 (2)	4,9	72	69	53
N(4')	1	0,13 (2)	1,3	92	100	15
	2	0,21 (2)	3,5	172	95	80
	3	0,25 (2)	4,9	98	11	101
C(4')	1	0,13 (2)	1,3	28	75	86
	2	0,20 (2)	3,2	63	108	138
	3	0,29 (2)	6,6	99	24	132

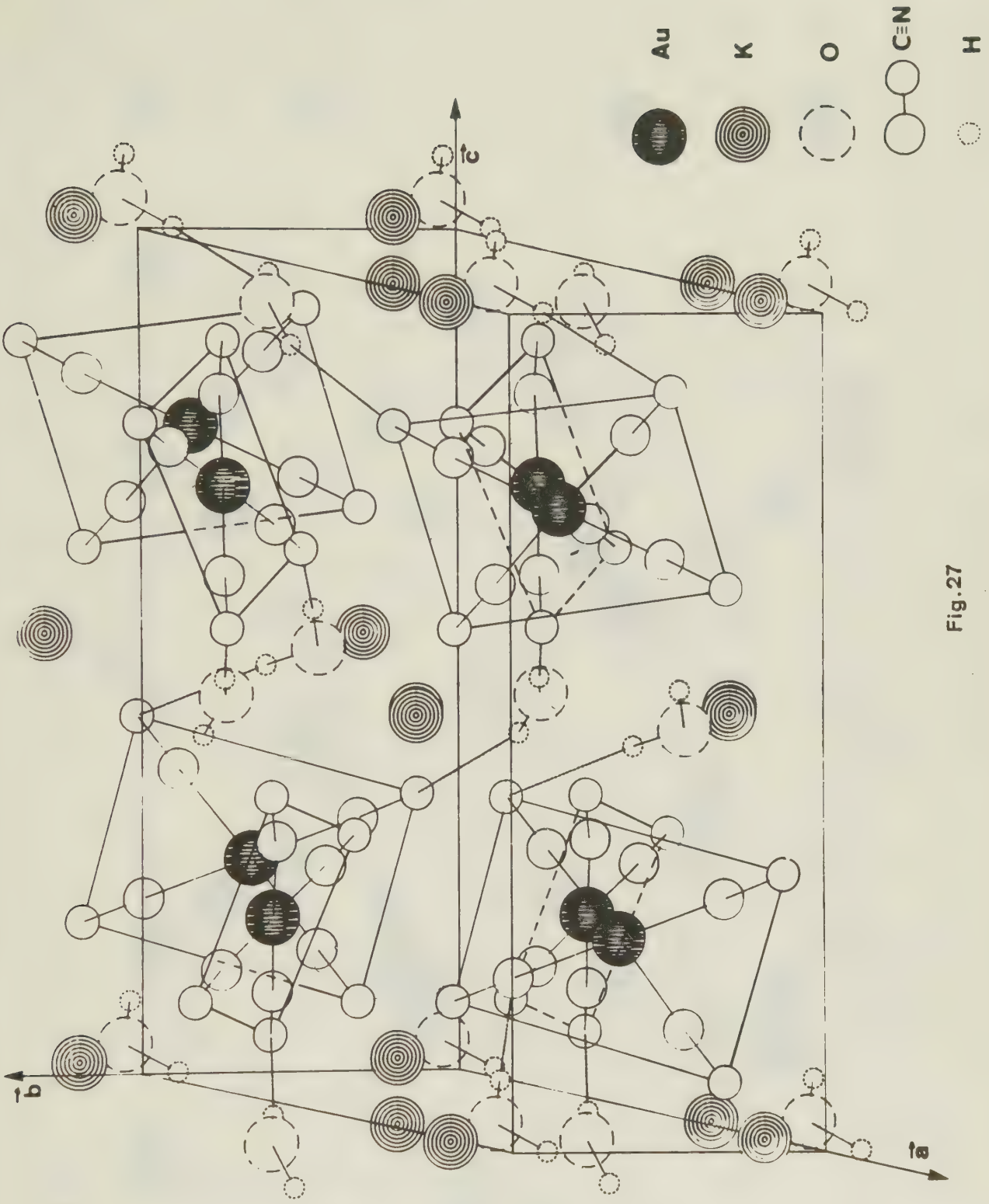


Fig.27

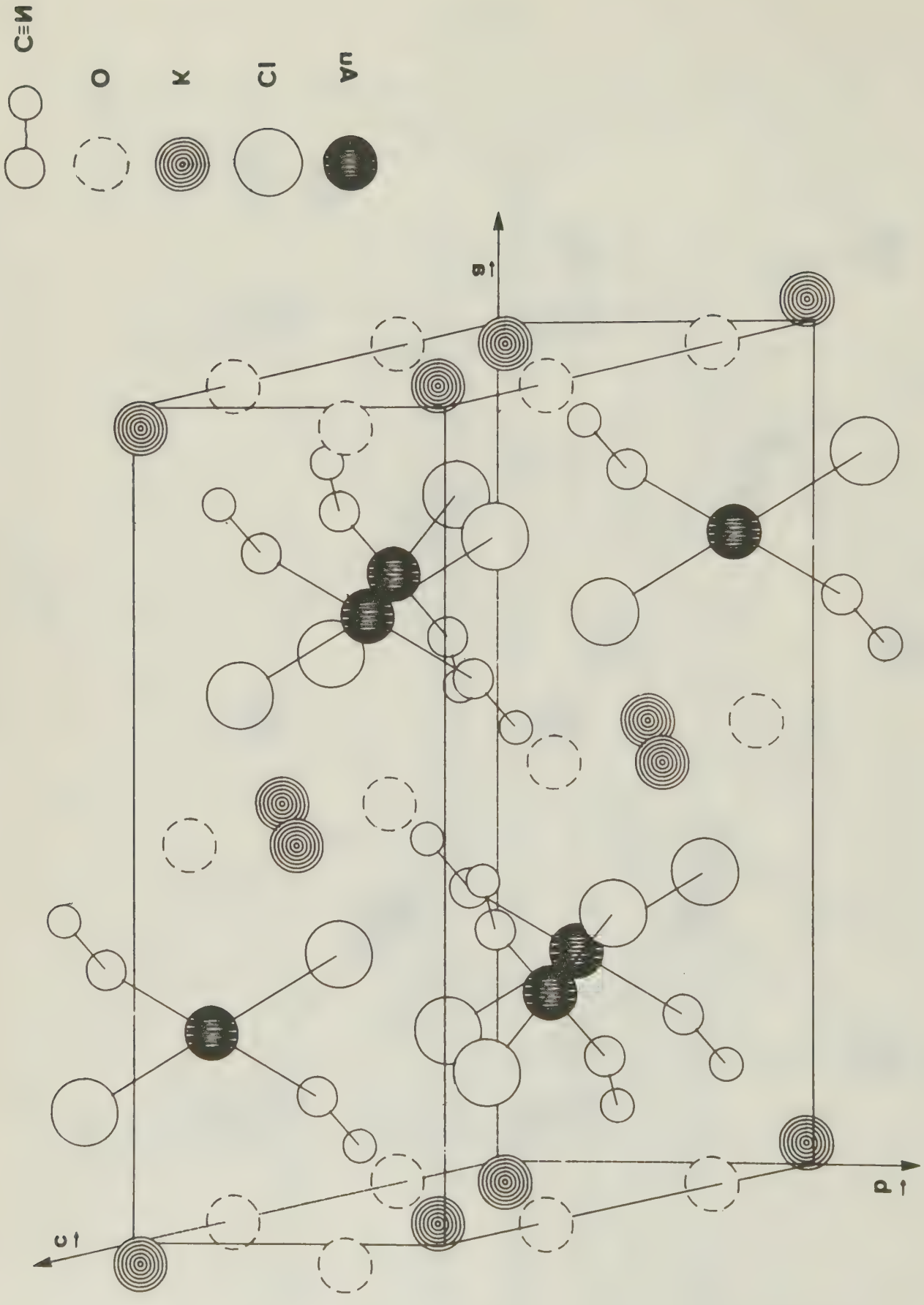


Fig.28

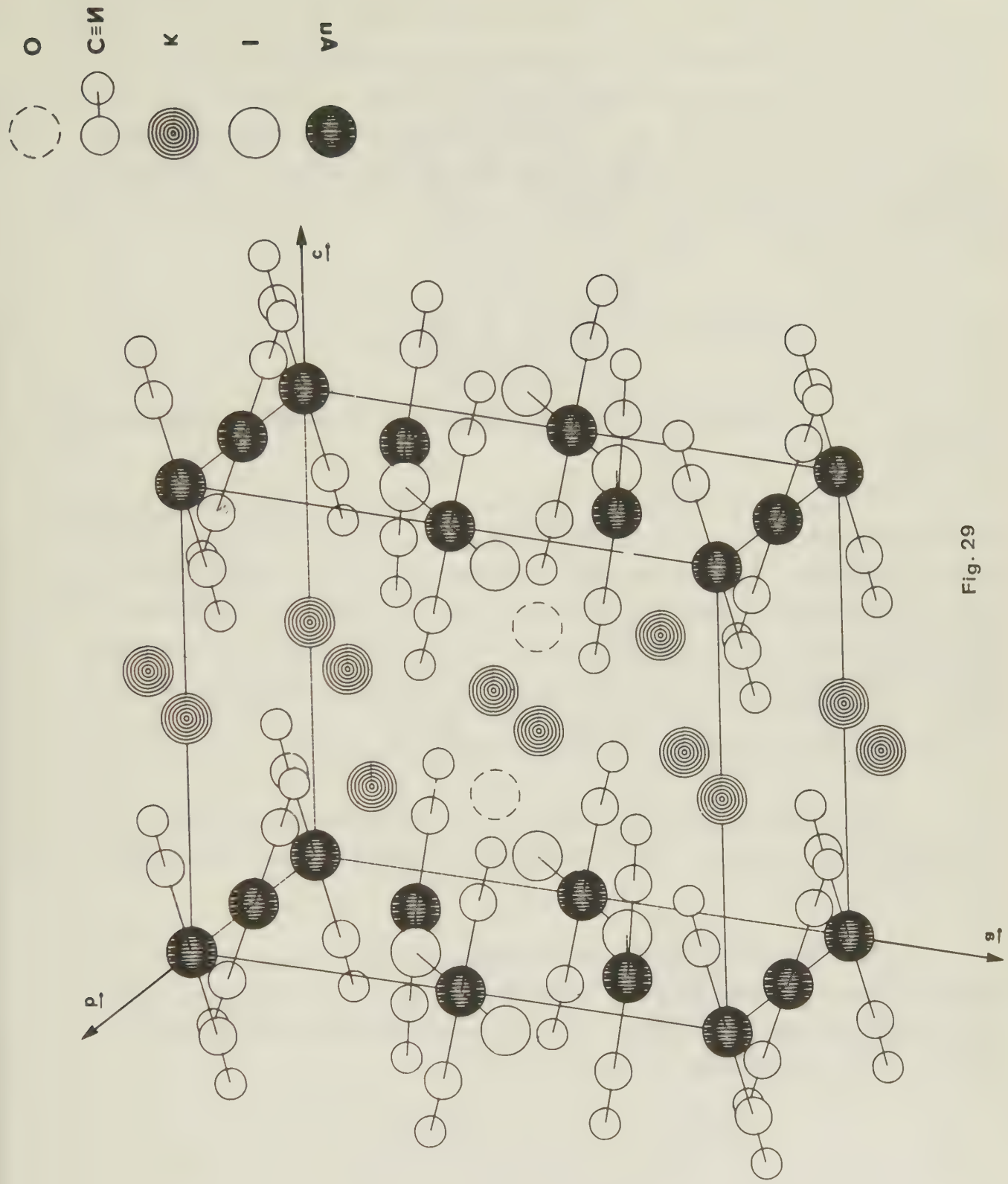


Fig. 29

De même, la distance Au(1)-Au(2) est celle que l'on trouve dans le composé $K[Au^{I}(CN)_2]$ de 3,65 Å. Si l'on considère l'atome d'iode situé entre les deux atomes Au^{I} et Au^{III}, on observe que la distance Au(3)-I de 2,62 Å correspond à une liaison covalente simple ; la distance Au(4)-I de 3,446 Å, par contre, est inférieure au contact de Van der Waals qui est de 3,75 Å. L'agitation thermique anisotrope décrite dans le Tableau XXIV montre en particulier que l'amplitude maximale du déplacement de l'atome d'iode se fait dans le plan (001) perpendiculairement à la liaison $Au^{III}(3)$-I ... $Au^{I}(4)$.

V.4 - Isostructuralisme : structures en feuillets

V.4.1 - Comparaison des structures entre elles et avec d'autres complexes d'or

L'arrangement géométrique des diverses unités structurales équivalentes dans ces complexes, s'organise en feuillets alternativement composés d'ions négatifs ou positifs. Ils sont toujours perpendiculaires à la direction correspondant au plus grand paramètre : 17,35 Å pour $K[Au(CN)_4],H_2O$ et 17,31 Å pour $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$. Pour $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2]$, $2\,H_2O$ on peut trouver une maille multiple, admettant encore $\vec{a}$ et $\vec{b}$ comme paramètres mais ayant pour troisième paramètre δ = 18,30 Å dont la direction fait un angle d'environ 90° avec la direction $\vec{b}$. Cet aspect structural est illustré par les figures 27, 28 et 29.

Ces feuillets contiennent soit les ions métalliques $[Au^{III}(CN)_4]^-$ ou $[Au^{III}(CN)_2Cl_2]^-$ ou encore $\{[Au^{III}(CN)_2I_2]^-, [Au^{I}(CN)_2]^-\}$, soit les ions K^+ et les molécules d'eau.

Pour l'aurifluorure de potassium $K[Au\,F_4]$ [28], figure 30, dont la structure est constituée d'ions plan-carré $[Au^{III}\,F_4]^-$, inclinés entre eux et par rapport au plan des atomes de métal, il existe également une succession de couches d'ions complexes et d'ions K^+.

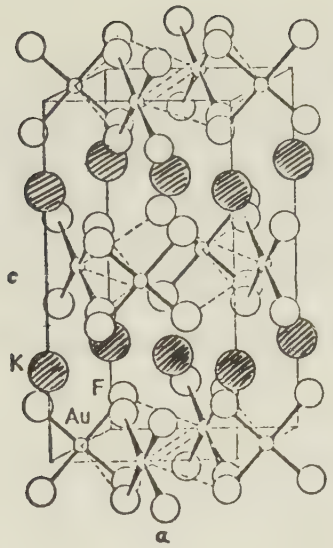


Fig. 30

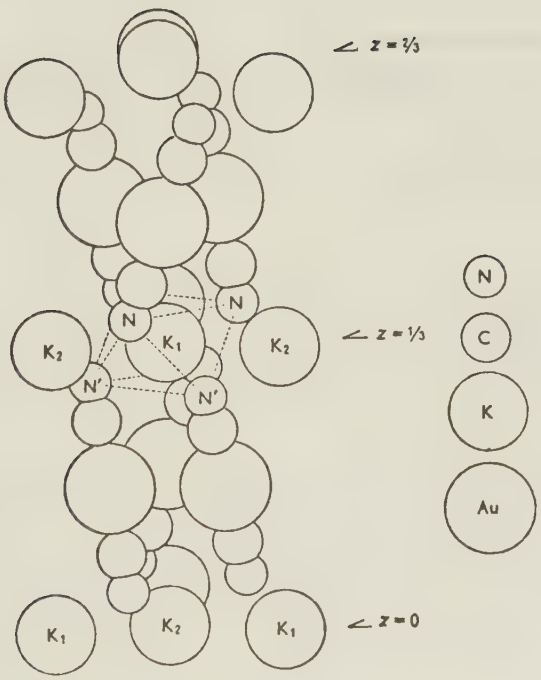


Fig. 31

C'est aussi le cas de l'aurocynanure de potassium où les ions $[Au^{I}(CN)_2]^-$ [75] forment des plans qui alternent avec les ions K^+ (Fig. 31). On rencontre encore cette description pour le composé $H[AuCl_4], 4H_2O$ [92] où les ions $[Au^{III}Cl_4]^-$ sont répartis dans des plans parallèles s'intercalant entre des plans contenant les ions $[H_5O_2]^+$; les liaisons entre ces plans étant faibles.

Les distances entre feuillets, pour les divers complexes, sont notées dans le Tableau XXV.

Tableau XXV

Distances entre plans contenant les ions métalliques dans les divers complexes d'or présentant une structure en feuillets

Complexes	Distances
$K[Au(CN)_4], H_2O$	8,67 Å
$K[Au(CN)_2Cl_2], H_2O$	8,65
$K_5[Au(CN)_2I_2, 4\,Au(CN)_2], 2\,H_2O$	8,97
$K[Au(CN)_2]$	8,79
$H[Au(Cl)_4], 4\,H_2O$	8,70
$K[Au\,F_4]$	5,69 *

* La valeur de 5,69 Å, pour le complexe fluoré, s'explique par la petitesse de l'ion F^- et l'absence de molécule d'eau.

V.4.2 - Coordinence de l'or mono et trivalent

L'or monovalent peut admettre, deux, quatre ou six voisins. Quant à l'or trivalent il est connu comme ayant quatre liaisons coplanaires correspondant à la configuration dsp^2. Les possibilités pour Au^{III} d'admettre la formation d'une configuration octaédrique d^2sp^3 ont été discutées par Krogmann [54]. La tendance à former des complexes ayant six covalences est moins favorable que dans le cas de Pt^{II} par suite de la plus haute charge nucléaire de Au^{III} ; les orbitales ne sont plus aussi larges. L'examen de quelques complexes d'or, que l'ion métallique soit engagé ou non sous deux états de valence, illustrent les divers cas que l'on peut rencontrer.

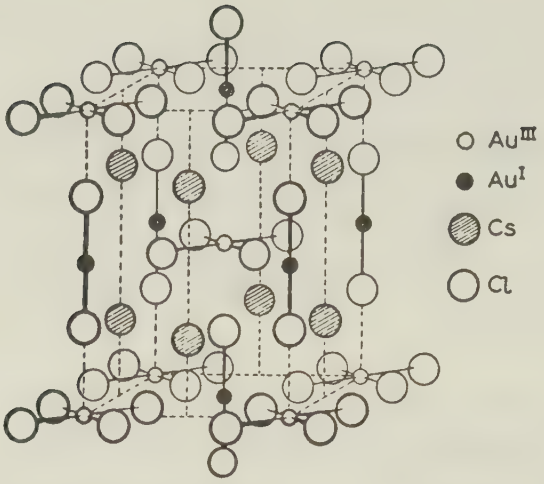
L'exemple le plus simple que l'on puisse trouver est celui des composés fluorés. Dans la structure de AuF_3 [29], Au^{III} est lié à quatre atomes de fluor distants de 1,91 et 2,04 Å et disposés aux sommets d'un carré ; chaque plan-carré est relié aux unités voisines par des ponts fluor en position "cis". Mais il existe en plus deux autres atomes de fluor, à des distances de 2,69 Å, disposés en arrangement octaédrique en extension trigonale. Le composé est diamagnétique : la configuration d^8 de AuF_3 est donc bas spin et vraisemblablement due à un champ de ligande élevé pour Au^{III}.

Pour le complexe $KAuF_4$ [28], dont la structure est isostructurale de $K[Au(CN)_4],H_2O$, en plus des quatre atomes de fluor distants de 1,95 Å pour chaque Au^{III}, il existe quatre atomes de fluor appartenant aux ions $[AuF_4]^-$ voisins et situés à 3,12 Å. Ce qui, d'après les auteurs, conduirait à une faible interaction donnant à l'or une coordinence de 8 ... . Ceci paraît discutable : la somme des rayons de Van der Waals de Au^{III} et F^- étant de 1,69 + 1,35 soit 3,04 Å.

Dans notre cas, entre l'atome d'or de $[Au(CN)_4]^-$ et un atome d'azote appartenant à un ion voisin, il existe une distance de 3,06 Å (paragraphe V.1) plus faible qu'un simple contact de Van der Waals correspondant à 3,19 Å .

Cependant, tandis qu'Au^{III} montre une coordinence normale de 4 dans $[Au(diarsine)_2](ClO_4)_3$, la diarsine étant un ligande chélaté, les composés $[Au(diarsine)_2I_2]ClO_4$ et $[Au(diarsine)_2I](ClO_4)_2$ ont une coordinence de 6 [42].

Pour l'or monovalent on a mis en évidence, récemment, dans un composé polymérique d'or, $\{[(C_3H_7O)_2\,PS_2{<}^{Au}_{Au}{>}S_2P(OC_3H_7)_2]\}_n$, des interactions Au^I-Au^I telles que les distances entre atomes métalliques varient de 2,914 à 3,109 Å [60]. Chaque Au^I des chaînes métalliques a dans son entourage quatre



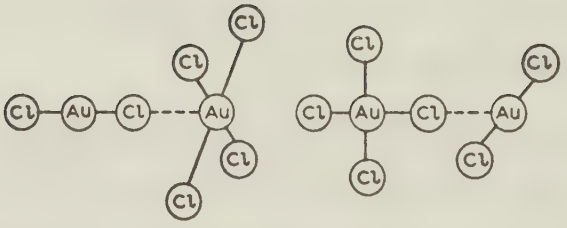


Fig.32

voisins : deux atomes d'or et deux soufre formant une configuration plan-carré légèrement déformée.

Pour les complexes à valence mixte, la possibilité d'une configuration octaédrique a été suggérée dans la diméthyglyoxime d'or $[Au^{III}(DMG)_2][AuCl_2]$ [78] * où Au^{III} formerait avec Au^{I} deux faibles liaisons de 3,26 Å, 6p et 6d, en plus des quatre liaisons habituelles $5d\,6s\,6p^2$. Mais les spectres d'absorption polarisés ont montré que seule une coordinence plan-carré devait être retenue : les champs des ligandes au niveau des sites occupés par Au^{I} et Au^{III} étant très différents.

Un cas intéressant et bien connu est celui de $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$. Sa structure [30,31] montre, figure 32, deux entourages octaédriques différents pour Au^{I} et Au^{III} : l'un, cas (a), est en extension tétragonale, tandis que l'autre, cas (b), correspond à une compression tétragonale. Ce dernier cas est responsable de l'interaction $Au^{I}...Cl\text{-}Au^{III}$ entre éléments métalliques appartenant à des sites dont la symétrie est presque la même. L'interaction $Au^{I}...I\text{-}Au^{III}$, créée dans $K_5[Au^{III}(CN)_2I_2, 4\,Au^{I}(CN)_2], 2\,H_2O$ est du même type.

V.4.3 - Interactions susceptibles d'être créées dans des feuillets contenant les ions métalliques

En résumé, pour l'auricyanure de potassium, bien que l'on puisse trouver des distances Au...N, entre atomes appartenant à des ions voisins, de 3,06 Å, la configuration par Au^{III} est dsp^2.

Le problème pour l'auricyanure de potassium ne se pose même pas pour cette phase cristalline la distance $Au^{III}...Cl\text{-}Au^{III}$, entre atomes appartenant à des ions voisins, étant purement celle d'un contact de Van der Waals.

Dans le composé à valence mixte, $K_5[Au(CN)_2I_2, 4\,Au(CN)_2], 2\,H_2O$ il existe, comme dans le cas de $KI\,.\,Hg(CN)_2$ [57], une interaction equatoriale faible entre l'iode de l'atome de métal. Ici elle s'établit entre l'or trivalent de l'ion plan carré $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$ et l'or monovalent de l'ion $[Au^{I}(CN)_2]^-$. On se trouve en présence d'un groupement chromophore métal-ligande ... métal du même type que celui rencontré dans le sel de Wells $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$ [73] responsable de la couleur noir de jais caractéristique et du spectre d'absorption polarisé

---

* DMG étant de la diméthylglyoxime.

dans le visible. Cependant, cette interaction entre atomes métalliques situés sur des sites différents est faible. Elle relie, entre elles, des chaînes linéaires $Au^{I} \ldots Au^{III} \ldots Au^{I} \ldots Au^{I} \ldots$ dans un même plan.

On peut exclure une interaction de valence mixte directe métal-métal le long de la direction Au^{III}-Au^{I} de 3,58 Å. En effet, les sites occupés par ces ions, de symétrie différente, sont séparés par des distances métal-métal supérieures à celles que l'on trouve dans le métal de 0,5 Å. Il n'existe pas, dans cette configuration, un recouvrement non nul des orbitales $[Au^{I}(CN)_2]^-$ (d_{z^2}) et $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$ ($d_{x^2-y^2}$) comme dans le composé $[Au^{III}(DMG)_2]^+[Au^{I}Cl_2]^-$ [94].

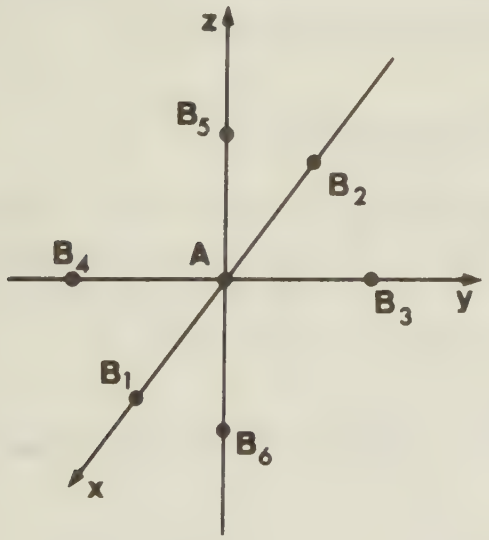
Nous espérions, dans le plan des ions métalliques, créer des interactions métal-métal analogues à celles qui existent dans les oxalates de Krogmann [57] ou dans le pentacyanoplatinate de magnésium $Mg[Pt(CN)_5], 3H_2O$ [70], ainsi que des interactions du type M^{III}-X ... M^{I} (X étant un halogène) par l'intermédiaire d'un groupement chromophore.

Selon l'interprétation de Robin et Day, de telles interactions sont les caractéristiques des systèmes à valences mixtes présentant des propriétés physiques autres que celles des ions constitutifs. Nous examinerons sous un aspect plus général, cette remarque très importante dans les prochains chapitres.

VI - CLASSIFICATION DES COMPOSES A VALENCE MIXTE

Il existe une relation évidente entre la délocalisation électronique des composés à valence mixte et le rôle de la symétrie des sites occupés par les éléments métalliques. L'absorption lumineuse, la conductivité seront d'autant plus élevées que les deux types d'ions métalliques occuperont des sites ayant des configurations très ressemblantes, un échange de valence s'accomplissant en consommant un minimum d'énergie quand les sites sont géométriquement identiques. A partir de cette simple remarque Robin et Day ont proposé une classification des substances à valence mixte ayant comme base la théorie qualitative du champ des ligandes.

VI.1 - Fonctions d'onde associées à un système de symétrie octaédrique dont les sites diffèrent par l'état d'oxydation de l'élément métallique



Considérons un système où un seul électron puisse être échangé. Soit un ion métallique A dans un environnement octaédrique de sites B, occupés par des ions de même métal, mais de valence différente. En A on a du fer sous forme réduite Fe^{II} et en B sous sa forme oxydée Fe^{III}.

Nous allons établir la fonction d'onde pour l'état fondamental et dans les états excités du système.

VI.1.1 - Etat fondamental ψ'_o du système $A^{II}B_6^{III}$

Soient ψ_A^{II} la fonction d'onde de l'ion divalent dans le site A et ψ_j^{III}, $j = 1,2,\ldots,6$, les fonctions d'onde des ions trivalents dans les sites B. Les atomes sont situés à des distances telles qu'il n'y a aucune interaction entre les sites ; les fonctions d'onde restant localisées en leur voisinage. On néglige les fonctions d'onde des ligandes.

L'état fondamental ψ'_o du système est :

$$\psi'_o = \psi_A^{II}\, \psi_{B_1}^{III}\, \psi_{B_2}^{III} \ldots \psi_{B_6}^{III} \quad . \qquad (VI.1)$$

Pour une autre configuration, où il y a échange d'électrons entre sites, nous admettrons que ψ'_o , à l'approximation d'ordre zéro, est encore décrite par VI.1.

VI.1.2 - Etats excités ψ_K du système $A^{III}B^{II}B_5^{III}$

L'électron du site A est transféré sur un site B ; les fonctions d'onde des ions métalliques, correspondant à ces sites, sont échangées :

$$\text{Pour le site A} \rightarrow \psi_A^{III}$$

$$\text{Pour le site } B_j \rightarrow \psi_{B_j}^{II}$$

et la fonction d'onde ψ_K d'un état excité s'écrit :

$$\psi_K = \psi_A^{III} \sum_j C_{Kj}\, \psi_{B_1}^{III}\, \psi_{B_2}^{III} \ldots \psi_{B_j}^{II} \ldots \psi_{B_6}^{III} \quad ; \qquad \text{(VI.2)}$$

C_{Kj} est un coefficient de normalisation ; il est tel que les six ψ_K se transforment selon une des représentations irréductibles du groupe O_h.

VI.1.3 - Fonction d'onde de l'état fondamental réel

Supposons que ψ_ℓ est la fonction d'onde appartenant aux ψ_K ayant la même symétrie que ψ'_o. L'état fondamental vrai ψ_o, d'un tel système, est une combinaison linéaire de ψ'_o et ψ_ℓ :

$$\psi_o = \beta\, \psi'_o + \alpha\, \psi_\ell \quad ;$$

α et β étant les coefficients de mélange que l'on calculera par la méthode des variations et tels que $\beta = \sqrt{1 - \alpha^2}$.

$$\psi_o = \sqrt{1-\alpha^2}\, \psi_A^{II} \psi_{B_1}^{III} \psi_{B_2}^{III} \ldots \psi_{B_j}^{III} \ldots \psi_{B_6}^{III} +$$

$$+ \alpha\, \psi_A^{III} \sum_j C_{\ell j}\, \psi_{B_1}^{III} \psi_{B_2}^{III} \ldots \psi_{B_j}^{II} \ldots \psi_{B_6}^{III}$$

$$= \sum_j \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{6}\, \psi_A^{II}\, \pi_{B_j}\, \psi_{B_j}^{III} + C_{\ell j}\, \alpha\, \psi_A^{III}\, \pi_{B_j}\, \psi_{B_j}^{II}$$

avec

$$\pi\, \psi_{B_j} = \prod_{\substack{K=1 \\ K \neq j}}^{6} \psi_{B_j}^{III}$$

$$\psi_o = \sum_j \pi_{B_j} \left\{ \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{6} \psi_A^{II} \psi_{B_j}^{III} + C_{\ell j} \alpha \psi_A^{III} \psi_{B_j}^{II} \right\} \quad (VI.3)$$

VI.2 - Expression du coefficient de mélange α de ψ'_o et ψ_ℓ pour $K = \ell$

La fonction d'onde de l'ion métallique sous forme réduite se compose de deux parties : l'une correspond aux couches internes, l'autre appartient à la couche externe de l'électron de valence. Soient :

$$\psi_A^{III} = \Phi_A^C \quad ; \quad \psi_{B_j}^{III} = \Phi_{B_j}^C$$

alors $$\psi_A^{II} = \Phi_A^C \Phi_A^* \quad ; \quad \psi_{B_j}^{II} = \Phi_{B_j}^C \Phi_{B_j}^* \quad ;$$

où Φ^C est la partie de la fonction d'onde des couches externes et Φ^* celle qui correspond à l'électron de valence de la couche externe.

Cette fonction d'onde est réelle.

VI.3 s'écrit :

$$\psi_o = \sum_j \Phi_A^C \Phi_{B_j}^C \pi_{B_j} \left\{ \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{6} \Phi_A^* + C_{\ell j} \alpha \Phi_{B_j}^* \right\}$$

$\Phi_A^C \Phi_{B_j}^C \pi_{B_j}$ est un produit de fonctions d'onde des couches internes et n'intervient pas ici. Appelons-le $\mathcal{F}$.

$$\psi_o = \mathcal{F} \left[\sqrt{1-\alpha^2}\, \Phi_A^* + \alpha \sum_j C_{\ell j} \Phi_{B_j}^* \right] \quad ; \quad (VI.4)$$

ψ_o concerne l'électron de valence appartenant à une orbitale moléculaire s'exprimant par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques Φ_A^* et $\sum_j C_{\ell j} \Phi_{B_j}^*$; elle s'étend à l'ensemble des sites A et B. Les orbitales atomiques individuelles doivent admettre même symétrie ponctuelle.

Les valeurs de α et β sont obtenues en minimisant la fonction

$$E(\alpha,\beta) = \frac{\int \psi_o \mathcal{H} \psi_o \, d\tau}{\int \psi_o^2 \, d\tau} \quad .$$

La valeur minimum est donnée par la résolution de l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E\,S_{AA} & H_{AB} - E\,S_{AB} \\ H_{BA} - E\,S_{BA} & H_{BB} - E\,S_{BB} \end{vmatrix} = 0$$

avec :

$$H_{AB} = \int \Phi_A^* \mathcal{H} \sum_j C_{\ell j}\, \Phi_{B_j}^*\, d\tau$$

$$S_{AB} = \int \Phi_A^* \sum_j C_{\ell j}\, \Phi_{B_j}^*\, d\tau \simeq 0 \qquad S_{AA} = S_{BB} = 1 \quad ;$$

le recouvrement des orbitales atomiques étant faible.

Les solutions de E, non triviales, calculées à partir de l'équation :

$$E^2 - E(H_{AA} + H_{BB}) + H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2 = 0$$

fournissent la valeur de α^2 :

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \left[\frac{E - H_{AA}}{V}\right]^2$$

et en posant $H_{BB} - H_{AA} = E_\ell$

$$\alpha^2 = 1 - \left[1 + \frac{2E_\ell^2 - 2E_\ell\sqrt{E_\ell^2 + 4V^2} + 4V^2}{4V^2}\right]^{-1} \qquad \text{(VI.5)}$$

VI.3 - Discussion qualitative de la force des interactions

Le coefficient de mélange α dépend de l'énergie de la configuration $A^{III}B^{II}$ par rapport à celle de $A^{II}B^{III}$ qui, elle-même, dépend du degré de différence entre les environnements A et B. E_ℓ est l'énergie dans l'état ψ_ℓ et telle que $E_\ell \geq E_o$ d'après le principe des variations ; E_o étant l'énergie de l'état fondamental ψ_o' . A partir de l'Eq.(VI.5) les valeurs de α peuvent être calculées pour des valeurs extrêmes de E_ℓ :

	α	$\sqrt{1-\alpha^2}$
$E_\ell \to 0$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$
$E_\ell \to \infty$	0	1

Pour chacun de ces cas l'état fondamental est défini par une fonction d'onde s'exprimant différemment :

a) E_ℓ est petit, α est grand $\Big\}$ ψ_o est donné par l'équation (VI.4)

b) E_ℓ est grand, α est petit $\Big\}$ ψ_o est réduit à ψ'_o de l'équation (VI.1) .

Selon la force et la symétrie du champ des ligandes dans lequel se trouve l'ion métallique on peut distinguer trois catégories de comportements pour les composés à valences mixtes.

- Dans <u>la classe I</u> les ions sont dans des sites où la symétrie et la force du champ des ligandes sont très différentes ; E_ℓ est grand et $\alpha \to 0$ (cas b).

L'exemple de $Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$ illustre bien les résultats précédents : les ions Co^{III} ont une symétrie octaédrique avec une configuration bas spin et les ions Co^{II} sont dans des sites tétraédriques avec une configuration spin haut. Les valences sont piégées ; α est nul. Il n'y a aucune interaction entre les sites A et B.

- A l'autre extrêmité, dans <u>la classe III</u>, les ions occupent des sites indiscernables : les énergies des configurations $A^{III}B^{II}$ et $A^{II}B^{III}$ sont égales et la fonction d'onde de l'état fondamental contient un apport identique des deux structures (cas a). Il faut cependant distinguer entre les classes III_A et III_B selon que les ions, dans le cristal, forment des amas discontinus ou des réseaux infinis. Dans la classe III_B l'électron "supplémentaire" se meut dans un potentiel uniforme créé par les cations oxydés ; α a la valeur maximum.

De nombreux cas sont connus ; la magnétite Fe_3O_4, au-dessus de 120 K, entre autre, en est un exemple. Mais un des cas les plus représentatifs reste celui des cyanures de platine, partiellement oxydés, où les atomes de Pt^{II} et Pt^{IV} sont disposés en chaînes linéaires à une dimension. Les sites, occupés par les ions métalliques, sont indiscernables cristallographiquement.

- Dans la classe III_A , la formation d'amas discontinus d'ions polynucléaires, rend α maximum localement.

On peut citer les chlorures de niobium et de tantale, Nb_6Cl_{14} [79] et Ta_6Cl_{14} [19] qui contiennent des ions cubiques $[M_6Cl_{12}]^{2+}$ ayant des états d'oxydation moyen de $2,^{1/3+}$. Il n'existe aucun pontage entre ces amas dans le cristal et ils n'appartiennent ni à la classe I ni à la classe III_B.

- Entre ces cas limites, dans <u>la classe II</u>, on rencontre un grand nombre de composés où les sites occupés par les ions de valences différentes sont similaires tout en restant discernables. Il y a une délocalisation de l'électron de valence, α est positif; mais il ne passe plus le même temps sur chacun des sites.

C'est le cas du bleu de Prusse $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ où l'électron reste 99% de son temps dans la configuration octaédrique de Fe^{II} et 1% dans celle de Fe^{III} [72]. Les deux sites ne différant que par le fait que Fe^{II} est à l'intérieur d'une cavité octaédrique de carbones alors que Fe^{III} est dans une cavité d'azotes.

Pour Fe_3O_4, en-dessous de 120 K où a lieu la transition structurale, les sites octaédriques ne sont plus identiques car les distances Fe-O sont respectivement de 2.00 et 2.123 Å alors qu'elles étaient uniformément de 2.06 Å avant[38]. De la classe III_B, à laquelle la magnétite appartenait avant la transition, elle passe à la classe II par une légère distorsion structurale.

Il est parfois difficile d'établir une limite entre les classes I et II. Néanmoins dans la majorité des cas, pour la classe II, il y a au moins un ligande entre deux ions métalliques alors que dans la classe I, deux ou plusieurs ligandes isolent les ions les uns des autres et la coordinence d'un site à l'autre est très différente.

On comprendra mieux l'intérêt que présente une telle classification lorsqu'on aura examiné les propriétés physiques caractéristiques de chacune de ces classes.

VII - RELATIONS ENTRE LE COEFFICIENT DE MELANGE α ET LES PROPRIETES PHYSIQUES

L'idée que l'on puisse rattacher à chacune des classes une série de propriétés physiques caractéristiques de la force des interactions existant entre les éléments métalliques de valences différentes est séduisante. D'autant plus que l'intérêt des substances à valences mixtes est d'obtenir des propriétés "constitutives" c'est-à-dire des propriétés ne correspondant pas exactement à la somme des propriétés atomiques ou moléculaires des constituants comme les spectres optiques, le magnétisme ou la conductivité électrique.

VII.1 - Principales caractéristiques des quatre classes

VII.1.1 - Propriétés optiques

La manifestation la plus naturelle de ce phénomène, qui a retenu l'attention des chimistes et des physiciens en premier, sont les propriétés optiques. Les transitions des spectres optiques dues à la valence mixte ont lieu entre l'état fondamental, décrit par la fonction d'onde VI.4, et l'état excité représenté par une relation analogue

$$\mathcal{F}\left[\sqrt{1-\alpha^2}\;\Phi_A^{*} + \alpha \sum_j C_{\ell j}\,\Phi_{B_j}^{*}\right] \longrightarrow \mathcal{F}\left[\alpha'\,\Phi_A^{*} - \sqrt{1-\alpha'^2} \sum_j C_{mj}\,\Phi_{B_j}^{*}\right]$$

où le coefficient de mélange α' joue le même rôle que α.

- Pour la classe I l'approximation du cas b, paragraphe VI.3, montre que $\alpha = \alpha' \to 0$. Il n'y a pas de transition optique possible autre que celles qui appartiennent déjà aux spectres des ions constitutifs. Toutes les bandes d'absorption pour ces composés ont leurs fréquences supérieures à $27.000 cm^{-1}$; ils sont en général incolores.

- Au contraire, pour la classe II, les spectres présentent une bande d'absorption dans la région du visible comprise entre 14.000 et $27.000\ cm^{-1}$ et qui est absente des spectres des ions constitutifs pris séparément. L'énergie de transition, en première approximation, s'écrit : $h\nu = E_A + E_B + E_{Mad}$;

E_A et E_B sont les variations d'énergie interne pour les sites A et B lors du passage de l'électron de $A \to B$; E_{Mad} est l'énergie dissipée par l'électron optique, lors de son transfert, par interaction électrostatique avec les autres ions.

Bien que α et α' soient positifs la perturbation de la fonction d'onde est assez petite pour que l'on puisse reconnaître les spectres optiques des ions constitutifs. On peut montrer que l'intensité d'une transition optique, de valence mixte, est proportionnelle à α^2. Les composés de cette classe sont intensément colorés.

- L'interprétation des propriétés optiques de la classe III_A diffère de celle de la classe II en ce sens qu'il n'y a plus aucune distinction entre les sites et $E_A = -E_B$ avec $E_{Mad} = 0$: il ne sera plus possible de reconnaître les fréquences dues aux ions constitutifs.

- Pour la classe III_B les interactions métal-métal directes le long des chaînes infinies donnent une bande d'absorption caractéristique dans l'infrarouge ; ils sont opaques avec un reflet métallique dans le spectre visible comme pour les bronzes de tungstène.

VII.1.2 - Phénomène de transport électronique et magnétisme

- Dans la classe I, par définition, les électrons de valence sont piégés et aucun couplage magnétique n'existe entre les couches partiellement remplies pour des ions métalliques adjacents. Ces substances sont paramagnétiques jusqu'à de très basses températures. Si l'on reprend l'exemple de Co_3O_4 la conductivité électrique est très faible (10^{10} fois moindre que pour Fe_3O_4) et la susceptibilité magnétique molaire est précisément celle qui est attendue pour un mélange de une mole de Co^{II}, dans une coordination tétraédrique, et de deux moles de Co^{III} dans une coordination octaédrique. Cette classe ne présente pas grand intérêt.

- A l'autre extrémité, dans la classe III, quand α a la valeur maximum (cas a) les électrons célibataires, responsables de la valence mixte, occupent une bande qui s'étend sur tout le sous-réseau des cations. A raison de deux par état ils remplissent la bande d'énergie jusqu'à la surface de Fermi et si les couches internes des cations sont complètes, il n'y a pas de moment magnétique. Par application d'un champ magnétique, l'altération des états de population d'électrons produit un ferromagnétisme de Pauli. Etant donné la nature de la valence mixte les cations contribuent, en moyenne, à un nombre intermédiaire d'électrons de la bande et la remplissent partiellement ce qui permet aux composés de la classe III_B d'avoir une conductivité métallique.

Jusqu'à présent, l'équivalence de deux sites dans un réseau n'a été envisagée que sous l'aspect de la répartition géométrique des ions autour de ces sites ; elle doit aussi s'étendre à l'orientation de tous les spins électroniques non appariés des ions occupant les divers sites.

La valence mixte provoque des effets magnétiques que l'on peut lier à la conductivité. Le cas des manganites où il n'existe qu'une faible interaction ferromagnétique entre Mn^{III}-O-Mn^{III} et un antiferromagnétisme selon Mn^{IV}-O-Mn^{IV} permet d'illustrer ces effets[51]. Par contre si Mn^{III} et Mn^{IV} sont présents dans le réseau, un ferromagnétisme intense, ainsi qu'une conductivité métallique[52], apparaissent. Tout en ne voulant pas insister sur ce cas il est difficile de ne pas mentionner le phénomène de "sur-échange" proposé par Anderson[1]. Le terme principal de l'intégrale d'échange contient le produit des trois fonctions d'onde atomiques : de l'anion, ψ_O, et des deux cations, ψ_A et ψ_B, décrit par les equations (VI.1) et (VI.2). Le transfert électronique

$$Mn_A^{III} - O^{2-} - Mn_B^{IV} \longrightarrow Mn_A^{IV} - O^{2-} - Mn_B^{III}$$

met en jeu l'énergie d'échange magnétique E_m

$$E_m = \int \psi_A^{III}\, \psi_O\, \psi_B^{IV} (\mathcal{H} - E_o) \psi_A^{IV}\, \psi_O\, \psi_B^{III}\, d\tau$$

où $\mathcal{H}$ est le Hamiltonien du système complet,

E_o l'énergie des états initiaux dégénérés;

et s'accompagne d'un double transfert simultané d'électron ; de O^{2-} vers Mn^{IV} et de Mn^{III} à l'ion O^- résultant. L'électron de O^{2-} dont le transfert s'effectue le plus rapidement est celui dont le spin est parallèle à ceux de la couche d de Mn^{IV}, l'électron de Mn^{III} allant dans le trou de l'ion O^- et devant avoir le même spin que le précédent. Le ferromagnétisme résultant se trouve couplé avec la conductivité électrique σ . On peut la calculer en utilisant la relation d'Einstein entre σ, D le coefficient de diffusion et n le nombre d'ions par unité de volume[100] :

$$\sigma = ne^2 D / kT \quad ;$$

avec

$$D = a^2 E_m / h \quad ; \qquad \text{(VII.1)}$$

a étant la distance cation-cation,

l'électron oscillant entre eux avec la fréquence $\nu = 2E_m/h$.

• Pour la classe intermédiaire II, Mott[67] fit remarquer qu'il devait exister une séparation interatomique au delà de laquelle un modèle à orbitales moléculaires ou à bandes ne suffisait plus pour décrire les interactions entre cations. Lorsque la distance est grande, un modèle de Heitler-London avec pour chaque cation un nombre entier, fixe, d'électrons, conviendrait mieux. Pour les composés de cette classe le champ des ligandes autour des ions métalliques, tout en étant presque identique diffère par une légère distorsion structurale, ce qui rend nécessaire une énergie supplémentaire pour permettre à l'électron de passer d'un site à l'autre. Cette énergie d'activation ΔG est représentée par la variation d'énergie libre de Gibbs du système. Le coefficient de diffusion étant :

$$D = a^2 \nu_o e^{-\Delta G / kT} \quad , \qquad \text{(VII.2)}$$

la fréquence ν_o est identifiée avec la fréquence de vibration du réseau[43]. Les relations (VII.1) et (VII.2) montrent que ces composés sont des semi-conducteurs avec des conductivités assez basses par rapport à celles des substances de la classe III_B. Les interactions magnétiques étant faibles, ils resteront paramagnétiques jusqu'à des températures inférieures à celles que l'on rencontrera dans la classe III_B. Ils seront ferro ou antiferromagnétiques selon la force relative des interactions entre ions de valences identiques ou non.

Le tableau XVI résume les principales propriétés physiques des quatre classes de composés à valences mixtes.

VII.1.3 - Quelques exceptions

(1) Les sulfures, les arséniures, dont les liaisons métal-ligande sont fortement covalentes, sont exclus par principe de cette classification.

(2) Des éléments métalliques comme Cu^I et Cu^{II}, dont les coordinations sont presque toujours de symétrie très différentes, appartiennent en général à la classe I ou II.

(3) Le sulfure ternaire $K\,Cu_3^{I}Cu^{II}S_3$ est une exception à (1) et à (2) ; il forme des couches d'ions Cu^I et Cu^{II} situés dans des cavités tétraédriques. Il s'en suit que le composé fait partie de la classe III_B et a une conductivité électrique de 2.5×10^{-2} $(\Omega\,cm)^{-1}$ [76].

(4) Le sulfure ternaire $K_2Pt^{II}{}_3Pt^{IV}S_6$ forme également des couches ou Pt^{II} a une configuration plan-carré tandis que Pt^{IV} a une configuration octaédrique : la conductivité σ est de l'ordre de 10^{-5} $(\Omega cm)^{-1}$ [77]
Le composé de la classe II fait exception à (1).

Tableau XXVI

Caractéristiques principales des quatre classes de substances à valences mixtes (d'après Robin et Day)

PROPRIETES PHYSIQUES		CLASSE I	CLASSE II	CLASSE III_A	CLASSE III_B
SYMETRIE DES SITES		Les ions métalliques sont dans un champ de ligandes de symétrie et de force très différentes	Les ions métalliques sont dans un champ de ligandes presque identique en symétrie : existence de distorsions structurales de quelques 1/10 d'Å	Les ions métalliques sont indiscernables mais forment des amas d'ions polynucléaires discontinus	Tous les ions métalliques sont indiscernables et forment des réseaux infinis
DELOCALISATION ELECTRONIQUE		$\alpha = 0$; valences piégées	$\alpha > 0$; faible délocalisation	α maximum localement	α maximum ; délocalisation s'étendant à tout le sous-réseau des cations
CONDUCTIVITE		Isolant : $\sigma < 10^{-10} (\Omega cm)^{-1}$	Semi-conducteur $10^{-7} < \sigma < 10^{-1} (\Omega cm)^{-1}$	Isolant	Conducteur métallique $10^{2} < \sigma < 10^{6} (\Omega cm)^{-1}$
SPECTRES OPTIQUES	VISIBLES	Pas de transition de valences mixtes	Une ou plusieurs transitions de valences mixtes		Opaque avec reflet métallique
	I.R., U.V., MOSSBAUER	Spectres des ions constitutifs	Spectres des ions constitutifs voisins de leurs fréquences normales	Spectres des ions constitutifs indiscernables	Bande d'absorption dans l'I.R.
MAGNETISME		Diamagnétique ou paramagnétique à de très basses températures	Magnétiquement dilué ferro ou antiferromagnétique à basses tem tures	Magnétiquement dilué	Paramagnétisme de Pauli ou ferromagnétique avec une haute température de Curie

VII.2 - Propriétés physiques "constitutives" du composé $K_5[Au(CN)_2I_2, 4Au(CN)_2], 2H_2O$

VII.2.1 - Propriétés optiques

Une éventuelle délocalisation électronique, avec $\alpha \neq 0$, doit se manifester dans les spectres U.V. et visible. Une étude, préalable, des spectres d'absorption des ions $[Au^{I}(CN)_2]^-$ et $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$ est nécessaire.

- $[Au(CN)_2]^-$ présente[18] deux bandes d'absorption très rapprochées à 41.700 et 43.500 cm^{-1}.

- $[Au(CN)_2I_2]$ n'a pas été étudié ; mais les spectres de $[Au(CN)_2Cl_2]^-$ et $[Au(CN)_2Br_2]^-$ sont connus[37]. Leur étude à été faite par comparaison avec $[AuCl_4]^-$ et $[AuBr_4]^-$. Leurs fréquences d'absorption sont données dans le Tableau XXVII.

Tableau XXVII

Comparaison des fréquences d'absorption des ions $[Au(CN)_2Cl_2]^-$ et $[Au(CN)_2Br_2]^-$ avec celles des ions $[AuCl_4]^-$ et $[AuBr_4]^-$; d'après Gupta [37].

Complexes en solution aqueuse de KCl ou KBr	ν_1		ν_2 (en cm^{-1})	
$K[AuCl_4]$	31.700	(31.000*)	44.200	(44.000*)
$K[Au(CN)_2Cl_2]$	34.700		45.700	
$K[AuBr_4]$	26.300	(25.000*)	39.400	(39.000*)
$K[Au(CN)_2Br_2]$	32.300		42.000	

* d'après Mason et Gray [61].

De la connaissance du spectre de l'ion $[AuI_4]^-$ on pourrait estimer celle de $[Au(CN)_2I_2]^-$; malheureusement $[AuI_4]^-$ est instable en solution[34]. Néanmoins, par analogie on peut penser que l'ion $[Au(CN)_2I_2]^-$ n'a aucune fréquence d'absorption inférieure à 27.000 cm^{-1}.

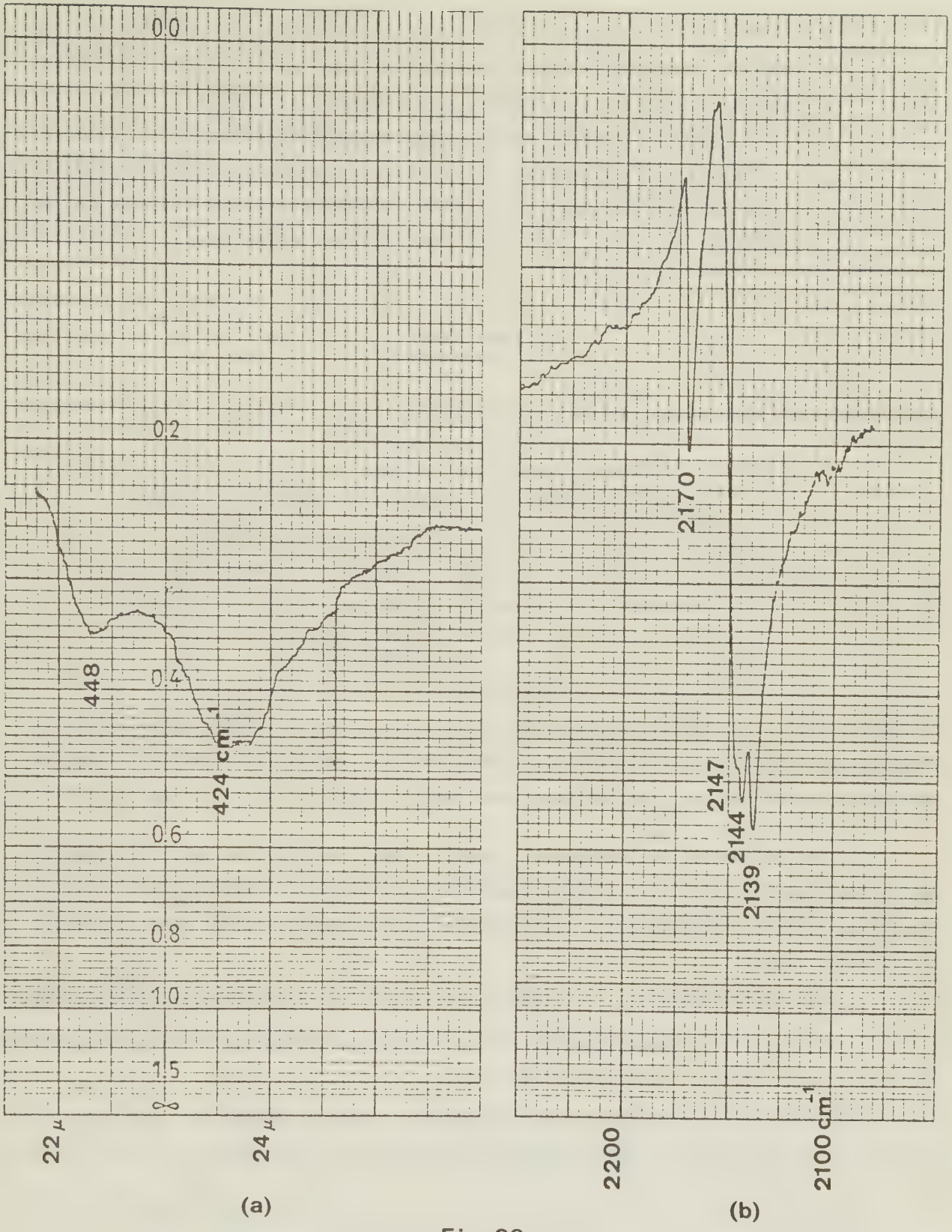

0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
∞
448
424 cm⁻¹
22 μ
24 μ
(a)
2170
2147
2144
2139
2200
2100 cm⁻¹
(b)

Fig.33

• $\{Au(CN)_2I_2, 4\,Au(CN)_2\}$. Nous avons enregistré, sur un spectromètre CARY 14, quelques spectres préliminaires à partir d'une lame cristalline (001). Le dichroïsme, que présente le composé, dans le plan de la lame, se traduit par un comportement différent de l'absorption. Les fréquences du spectre polarisé sont données dans le Tableau XXVIII ; elles ont été obtenues pour les deux directions des indices de réfraction, n_p et n_g, contenues dans le plan de la lame.

Tableau XXVIII

Fréquences d'absorption, en cm^{-1}, du complexe $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2], 2\,H_2O$ obtenues pour une lame (001)

Polarisation	ν_1	ν_2	ν_3
$\vec{E}$ // à n_p	21.700	23.300	40.000
$\vec{E}$ // à n_g	Large bande d'absorption à partir de 17.200		

Ces résultats concordent avec ceux que l'on doit obtenir pour la classe II des composés à valence mixtes. Selon la classification de Robin et Day les fréquences des spectres infrarouge doivent être voisines de celles des ions constitutifs.

Les spectres infrarouge du composé iodé, enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer 225, ont permis une vérification de cette hypothèse. Les vibrations, dans les complexes de cyanure métalliques, apparaissent dans trois régions spectrales :

i) les fréquences des vibrations $-C \equiv N$ se trouvent vers 2000-2250cm^{-1}

ii) les fréquences des vibrations M - C ainsi que celles de torsion $M - C \equiv N$ sont dans la région 300 - 600 cm^{-1}

iii) enfin, le domaine des fréquences de torsion C - M - C est vers 100 cm^{-1} ; cette région de l'infrarouge lointain n'a pas été étudiée.

Les figures 33a et b représentent les spectres des vibration M-C et $-C \equiv N$ obtenus à partir du solide cristallisé. Le Tableau XXIX montre, par comparaison avec les travaux de Jones[48-50] que l'on retrouve les vibrations des ions constitutifs.

• Pour l'ion $[Au(CN)_2]^-$, de symétrie $D_{\infty h}$, les quatre modes possibles se décomposent en 2 vibrations symétriques par rapport au centre, Σ_g, et 2 vibrations antisymétriques, Σ_u, si l'on ignore les vibrations de torsion. Seules les vibrations antisymétriques Σ_u sont actives en infrarouge. On peut attribuer les trois fréquences 2139, 2144 et 2147 cm^{-1} aux quatre ions $[Au(CN)_2]^-$ dont deux sont situés sur les centres de symétrie a et c du groupe $P\bar{1}$ (1ère partie, paragraphe IV.3.1) ; quant aux deux ions situés en position générale, ils se déduisent l'un de l'autre par un centre de symétrie, et ils doivent avoir même fréquence de vibration pour la triple liaison - C ≡ N .

Tableau XXIX

Comparaison des vibrations connues appartenant aux ions $[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_2I_2]^-$ avec celles de $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2], 2H_2O$.

$[Au(CN)_2I_2]^-$ dans $K[Au(CN)_2I_2]$ [48] (en cm^{-1})			$[Au(CN)_2]^-$ dans $K[Au(CN)_2]$ [50] $Li[Au(CN)_2]$ [49]			$\{[Au(CN)_2I_2]^-, 4[Au(CN)_2]\}$ dans $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2], 2H_2O$		
ν(CN)	A_{1g}	2186						
	B_{2u}	2166				ν(CN)	A_u	2170
			ν(CN)	Σ_u	2141	ν(CN)	"	2147
							"	2144
							"	2139
ν(MC)	B_{2u}	447	ν(MC)	Σ_g	448	ν(MC)	"	448
				Σ_u	436			
ν(δMCN)	B_{3u}	424					"	424

δMCN torsion dans le plan de l'ion.

• La fréquence la plus élevée peut être attribuée à l'ion $[Au(CN)_2I_2]^-$ de symétrie D_{2h} . Il existe 15 fréquences fondamentales : $3A_{1g}$, $2B_{1g}$, $1B_{3g}$, $3B_{1u}$, $3B_{2u}$ et $3B_{3u}$; les fréquences u étant seules actives en infrarouge. La vibration à 2170 cm^{-1} est identifiée avec la B_{2u} à 2166cm^{-1} trouvée par Jones dans $K[Au(CN)_2I_2]$ [48].

• Les vibrations M-C et δM-C ≡ N (torsion dans le plan de l'ion) de type B_{2u} et B_{3u} se trouvent à 447 et 424 cm^{-1} pour $K[Au(CN)_2I_2]$. Il semble raisonnable de leur faire correspondre les fréquences de 448 et 424 cm^{-1} que nous observons. On notera, figure 32a, que la vibration à 424 cm^{-1} est large ; mais la mauvaise résolution du spectre dans cette région ne permet pas d'affirmer qu'il y a superposition avec les vibrations Σ_u des ions $[Au(CN)_2]^-$ qui devraient exister vers 436 cm^{-1} par analogie avec $K[Au(CN)_2]$.

Une étude approfondie sur monocristal, les structures moléculaire et cristalline étant connues, permettrait une interprétation plus complète des spectres infrarouge et Raman que l'on peut observer.

VII.2.2 - Conductivité électrique

Des mesures de conductivité ont été faites à partir de monocristaux taillés dans plan (001) des lames. Les électrodes d'argent étaient collées avec une pâte à l'argent. Comme il fallait s'y attendre la conductibilité électrique s'est avérée très faible : $\simeq 10^{-11} (\Omega cm)^{-1}$. L'iode est un ligande dont l'encombrement, vis-à-vis des autres, est trop important pour que la symétrie et le champ des ligandes ne soient pas profondément perturbés. De plus sa position à 1/1000 d'Å du plan (001) contenant les atomes métalliques Au^I et Au^{III} peut gêner un rapprochement éventuel des ions métalliques, imposant des distances Au-Au très grandes et ne permettant pas une interaction métal-métal directe.

Cet ordre de grandeur est celui que l'on rencontre dans de tels complexes, appartenant à la classe II ; c'est-à-dire ceux qui admettent un ligande entre les deux ions métalliques de valence différente.

VII.2.3 - Comparaison avec des composés analogues

A la suite du grand intérêt suscité par les complexes de platine, une série de composés du type $[M A_2 X_2][M' A_2 X_4]$, où M et M' sont des éléments métalliques tels que Pt et Pd sous formes réduite M^{II} et oxydée M^{IV}, A étant une amine et X un halogène, ont été étudiés en 1971 [81]. Ces complexes sont très colorés ou noirs, dichroïques, mais diamagnétiques. Leurs structures [24] sont constituées d'enchaînements linéaires d'ions plan -carrés $[M A_2 X_2]$ alternant avec des ions octaèdriques $[M' A_2 X_4]$ (figure 34). Bien qu'une anisotropie de conductivité ait pû être mise en évidence, de l'ordre de 300/1 entre les valeurs de $\sigma_{//}$ le long

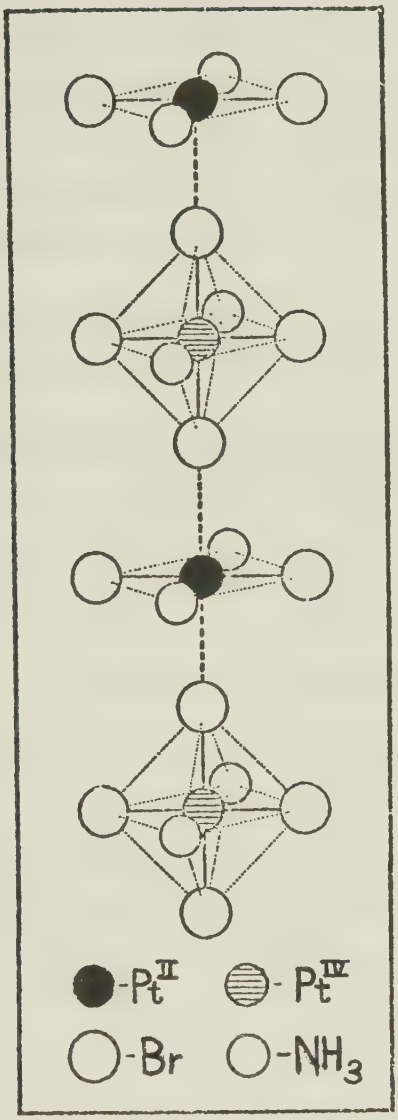


Fig.34

des chaînes métalliques et $\sigma_{\perp}$, les valeurs de $\sigma_{//}$ varient de 10^{-9} à 10^{-12} $(\Omega cm)^{-1}$; ce qui est un résultat médiocre. Les plus faibles valeurs ayant été obtenues pour des composés contenant Pd^{II} et Pt^{IV}.

Cependant, optiquement, ces complexes montrent une interaction le long des chaînes métalliques. Elle a été mise en évidence dans un composé analogue : le sel de Wolffram[96] où la forte bande d'absorption de valence mixte, à 17.000 cm^{-1}, est vraisemblablement due au transfert de l'électron de l'orbitale la plus haute, 5d, de $[Pt^{II}(C_2H_5NH_2)_4]^{2+}$ à l'orbitale vide dz^2 de $[Pt^{IV}(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]^{2-}$ par l'intermédiaire de l'orbitale p_z du chlore.

D'une manière générale tous ces complexes possèdent une forte bande d'absorption entre 15.000 et 20.000 cm^{-1} [95] et leur étude est délicate.

Cet exemple, simple, montre que l'examen rapide de quelques propriétés caractéristiques de la classe II des composés à valences mixtes permet d'estimer l'intérêt du complexe.

CONCLUSION

L'étude que nous avons réalisée a pour cadre les complexes de cyanure d'or sous la forme de Au trivalent et sous la forme mixte : Au^{I}-Au^{III}.

A partir de la détermination des structures des complexes :

$K[Au(CN)_4],H_2O$

$K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$

$K_5[Au_5(CN)_{10}I_2],\ 2\,H_2O$

nous pouvons formuler plusieurs conclusions.

Comparés aux structures colonnaires des cyanures de platine, de palladium et de nickel, les cyanures d'or étudiés adoptent une disposition lamellaire. Il s'agit de structures en feuillets de type ionique contenant suivant les cas les ions complexes $[Au^{III}(CN)_4]^-$, $[Au^{III}(CN)_2Cl_2]^-$ ou $\{[Au^{I}(CN)_2]^-, [Au^{III}(CN)_2I_2]^-\}$ alternant avec des couches d'ions K^+ et de molécules d'eau. Cette famille isostructurale s'étend à d'autres complexes d'or désormais connus.

A l'intérieur des feuillets les ions complexes sont inclinés approximativement à 90^o les uns par rapport aux autres dans le cas de $K[Au(CN)_4],H_2O$ et $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$ et sensiblement parallèles dans le cas de $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2]$, $2\,H_2O$. Au point de vue stéréochimique l'or à l'état trivalent forme quatre liaisons covalentes planaires de symétrie approchée D_{4h} ou D_{2h} pour les dérivés halogénés, et est engagé à l'état monovalent dans les molécules linéaires.

La stabilité d'ensemble de l'édifice est assurée par les interactions ioniques entre couches. Dans ces couches les ions complexes peuvent présenter un enchaînement par des liaisons hydrogène dues aux molécules d'eau, comme nous l'avons montré dans le cas du composé $K[Au(CN)_4],H_2O$ à l'aide de la diffraction des neutrons.

Cette dernière étude a soulevé le problème des corrections d'extinction secondaire pour lesquelles nous proposons une méthode basée sur l'estimation d'un coefficient constant pour un échantillon donné. La constante d'extinction est déterminée expérimentalement à partir des intensités les plus élevées de deux séries de mesures faites sur deux échantillons. Cette méthode, pour laquelle aucune connaissance préalable de la structure n'est requise, s'est révélée capable de corriger les observations moyennement affectées par l'extinction secondaire.

Le composé $K_5[Au(CN)_2I_2, 4\,Au(CN)_2], 2\,H_2O$ présente un exemple d'interaction locale de valence mixte située dans un feuillet bidimensionnel. La structure cristalline de ce composé, ses propriétés optiques, notamment la présence d'un groupement chromophore Au^{III}-I ... Au^{I} responsable de la couleur noir de jais intense et des propriétés d'anisotropie optique, sa résistivité élevée conduisent à le considérer comme un corps à valences mixtes de deuxième espèce selon la classification de Robin et Day. Dans la direction d'alignement des atomes métalliques les distances interatomiques sont trop grandes pour permettre des interactions métal-métal directes comme dans le cas de certains cyanures et oxalates de platine possédant des propriétés de conductivité électrique à une dimension. Dans ces composés, en dépit du désordre structural qui existe, un modèle à bandes partiellement occupées semble rendre compte de cette propriété.

Il n'est pas exclu que la tendance affirmée des cyanures d'or à cristalliser en feuillets du type ionique, et à donner des composés à valences mixtes ne fournisse un modèle pour une interaction à deux dimensions des complexes de métaux de transition.

APPENDICE I - PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux de $K[Au(CN)_4],H_2O$ ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse d'auricyanure de potassium à 20 C. On a ainsi facilement de beaux monocristaux incolores, efflorescents, ayant environ $2cm^3$ de volume.

Nous avons préparé nous-mêmes les composés halogénés par oxydation ménagée d'une solution aqueuse d'aurocyanure de potassium à laquelle on ajoutait une solution alcoolique d'iode à froid. Après formation d'un dépôt d'or colloidal et d'un précipité jaune pâle d'AuCN dû à l'acidité du milieu, des plaquettes noir de jais cristallisent dans le filtrat. Néanmoins, il existe probablement plusieurs espèces ioniques dans la solution, car il se produit parfois, en même temps que les plaquettes noires, d'autre cristaux noir-violets, en aiguilles, de composition indéterminée. Les plaquettes elles-mêmes sont stables à l'ambiante à l'état solide ; lorsqu'on les dissout on observe une élimination d'iode progressive et on voit cristalliser à côté des plaquettes noires, les constituants primitifs.

Toujours par évaporation lente de la solution nous avons fait croître des monocristaux sous forme de plaquettes hexagonales de 1 à 2 cm de côté sur 0,2 à 0,3 cm de hauteur. Une analyse chimique, effectuée après résolution de la structure, a donné les proportions portées dans le Tableau XXX.

Tableau XXX

Résultats de l'analyse chimique du composé $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2],2H_2O$
(teneurs exprimées pour 100 gr de produit brut)

	Au	I	N	C
Analyse	57,7 * 54,0 **	14,87	8,08	6,96
Valeurs calculées	58,7	14,67	8,09	6,94

* obtenue par fluorescence

** obtenue par électrolyse

Par barbotage d'un courant de chlore gazeux dans la solution aqueuse d'auriiodocyanure-aurocyanure de potassium, nous espérions remplacer l'ion I^- par l'ion Cl^- dont l'encombrement est moindre. Malheureusement le chlore est un oxydant énergique et tout l'or présent sous forme d'Au^I dans la solution iodée a été oxydé en Au^{III}. Nous avons obtenu des monocristaux, jaune pâle, sous forme de prismes et de tablettes losangiques correspondant à la formule $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$.

APPENDICE II - FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR LE COMPOSE $K[Au(CN)_4],H_2O$, DANS LE CAS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

H= 0 K= 0		
2	265	254
4	325	279
6	186	158
8	258	237
10	124	131
12	140	139
14	76	82
16	56	45
18	48	46
20	16	17
22	11	8

H= 0 K= 1		
1	4	4
2	28	29
3	28	32
4	75	65
5	99	92
6	27	29
7	43	38
8	158	148
9	40	40
10	84	83
11	63	64
12	142	148
13	53	47
14	82	79
15	47	40
16	111	106
17	51	48
18	82	75
19	45	44
20	80	89
21	31	29
22	39	54

H= 0 K= 2		
0	214	225
1	264	237
2	140	148
3	220	211
4	202	206
5	139	161
6	63	101
7	150	149
8	130	126
9	162	146
10	83	83
11	97	97
12	65	72
13	75	76
14	46	41
15	58	49
16	39	37
17	38	35
18	31	24
19	17	20
20	4	0
21	13	15
22	1	4

H= 0 K= 3		
1	20	14
2	7	3
3	88	84
4	11	5
5	63	60
6	16	17
7	107	108
8	30	26
9	86	93
10	23	24
11	99	107
12	40	38
13	95	95
14	19	17
15	113	103
16	37	27
17	103	91
18	10	8
19	68	67
20	16	20

H= 0 K= 4		
0	22	24
1	133	165
2	46	51
3	172	197
4	33	34
5	215	217
6	50	51
7	129	136
8	18	19
9	136	152
10	34	32
11	81	79
12	25	24
13	90	88
14	20	15
15	44	43
16	11	10
17	50	47
18	4	7
19	9	7

H= 0 K= 5		
1	27	25
2	21	27
3	51	59
4	16	14
5	24	22
6	46	47
7	59	72
8	51	52
9	46	41
10	57	52
11	79	69
12	38	37
13	71	65
14	53	63
15	57	62
16	41	44
17	51	56
18	26	37

H= 0 K= 6		
0	94	104
1	60	60
2	109	123
3	50	40
4	95	115
5	59	67
6	111	124
7	45	45
8	86	85
9	51	47
10	73	70
11	14	17
12	54	60
13	34	40
14	39	47
15	4	6
16	23	29

H= 0 K= 7		
1	11	8
2	11	8
3	10	13
4	23	30
5	7	5
6	38	45
7	6	15
8	46	44
9	6	5
10	45	53
11	5	3
12	47	58
13	3	3
14	32	54

H= 0 K= 8		
0	86	84
1	36	40
2	66	74
3	35	37
4	69	75
5	27	29
6	56	60
7	29	38
8	50	58
9	17	20
10	33	46

H= 1 K= 0		
1	18	14
2	45	43
3	15	15
4	54	50
5	23	19
6	136	130
7	34	29
8	98	99
9	0	4
10	146	142
11	27	15
12	104	102
13	0	3
14	136	133
15	27	15
16	96	94
17	12	5
18	116	112
19	9	8
20	80	75
21	0	6
22	66	65

H= 2 K= 0		
0	219	290
1	64	57
2	168	207
3	97	75
4	177	285
5	40	34
6	147	162
7	34	29
8	186	218
9	45	25
10	142	156
11	31	20
12	113	119
13	0	4
14	84	73
15	12	9
16	75	55
17	12	16
18	49	35
19	15	10
20	15	9

H= 3 K= 0		
1	35	38
2	52	52
3	69	52
4	63	46
5	35	29
6	127	107
7	50	45
8	79	69
9	0	22
10	150	138
11	34	35
12	89	74
13	0	0
14	144	117
15	0	7
16	92	77
17	10	3
18	101	86
19	9	8
20	59	58

H= 4 K= 0		
0	166	190
1	0	6
2	149	171
3	14	18
4	197	219
5	19	12
6	162	156
7	54	45
8	173	139
9	39	22
10	108	88
11	0	8
12	86	80
13	16	13
14	90	61
15	38	25
16	70	43
17	20	19
18	37	25
19	17	13

H= 5 K= 0		
1	43	46
2	28	16
3	39	44
4	25	23
5	38	39
6	73	63
7	30	36
8	51	44
9	27	24
10	83	83
11	30	32
12	69	70
13	18	18
14	99	86
15	18	16
16	57	54
17	10	8
18	54	62

H= 6 K= 0		
0	123	132
1	0	10
2	93	93
3	37	29
4	113	126
5	13	6
6	98	101
7	16	19
8	90	92
9	0	9
10	60	55
11	30	31
12	64	61
13	23	25
14	49	46
15	19	18

H= 7 K= 0		
1	33	43
2	20	17
3	33	40
4	22	24
5	29	31
6	43	39
7	32	38
8	36	38
9	22	19
10	49	45
11	13	20
12	33	38

H= 8 K= 0		
0	82	72
1	0	0
2	68	61
3	23	18
4	72	70
5	6	7
6	45	45
7	11	10

APPENDICE III - COMPARAISON ENTRE LES INTENSITES OBSERVEES ET CALCULEES POUR LE COMPOSE $K[Au(CN)_4],H_2O$, DANS LE CAS DE LA DIFFRACTION DES NEUTRONS.

On donne l'intensité calculée ainsi que l'écart-type en unités de $10^{-26}cm^2$.

Les longueurs de diffusion cohérente utilisées sont, en unités de $10^{-12}cm$:

$b_N = 0,940$, $b_{Au} = 0,661$, $b_O = 0,661$, $b_K = 0,577$ et $b_H = -0,378$.

H K L	OBS	CALC	SIG
0 2 0	1677	1936	45
0 4 0	528	546	5
0 6 0	1062	1135	11
0 8 0	331	601	9
0 1 1	219	930	67
0 2 1	2325	2979	73
0 3 1	498	440	5
0 4 1	4960	7306	186
0 5 1	1160	1415	10
0 6 1	41	26	3
0 7 1	18	33	3
0 8 1	98	111	4
0 9 1	10	61	3
0 0 2	12148	9853	324
0 1 2	367	250	5
0 2 2	1418	1687	23
0 3 2	280	251	3
0 4 2	38	44	2
0 5 2	716	672	5
0 6 2	147	178	4
0 7 2	9	9	3
0 8 2	36	29	5
0 9 2	18	3	5
0 1 3	450	451	4
0 2 3	1176	1298	14
0 3 3	1285	1247	11
0 4 3	4572	6449	168
0 5 3	647	650	6
0 6 3	421	381	5
0 7 3	27	0	4
0 8 3	13	0	6
0 9 3	10	28	3
0 0 4	3128	4709	219
0 1 4	1377	1498	22
0 2 4	1425	1556	18
0 3 4	2513	2771	45
0 4 4	116	158	4
0 5 4	49	102	3
0 6 4	133	34	6
0 7 4	30	5	4
0 8 4	18	27	12
0 9 4	10	3	4
0 1 5	18025	7383	1236
0 2 5	706	750	6
0 3 5	448	459	5
0 4 5	6362	8673	306
0 5 5	154	206	4
0 6 5	1169	1325	11
0 7 5	61	75	5
0 8 5	8	21	4
0 9 5	21	14	6
0 0 6	2909	3354	90
0 1 6	2106	2458	37
0 2 6	296	209	4
0 3 6	2634	3465	43
0 4 6	84	70	3
0 5 6	850	904	7
0 6 6	5458	9009	137
0 7 6	548	595	5
0 8 6	14	15	6
0 9 6	57	50	5

H K L	OBS	CALC	SIG
0 1 7	1119	1029	13
0 2 7	19	0	4
0 3 7	905	903	7
0 4 7	977	982	9
0 5 7	319	239	5
0 6 7	1624	1873	17
0 7 7	134	204	5
0 8 7	331	418	8
0 9 7	476	557	11
0 0 8	7	4	7
0 1 8	1097	1009	11
0 2 8	848	768	8
0 3 8	148	131	3
0 4 8	427	457	5
0 5 8	3738	4745	65
0 6 8	232	111	5
0 7 8	73	72	5
0 8 8	398	437	8
0 9 8	870	1331	14
0 1 9	830	738	7
0 2 9	390	384	3
0 3 9	78	64	2
0 4 9	2346	2527	24
0 5 9	779	894	6
0 6 9	275	232	4
0 7 9	15	3	3
0 8 9	423	647	8
0 9 9	17	5	3
0 0 10	86	5	3
0 1 10	74	67	2
0 2 10	136	73	3
0 3 10	1343	1681	14
0 4 10	213	198	4
0 5 10	5	0	7
0 6 10	47	4	5
0 7 10	177	176	6
0 8 10	786	681	14
0 9 10	236	239	9
0 1 11	852	710	8
0 2 11	1188	1181	11
0 3 11	15	13	3
0 4 11	1668	1665	17
0 5 11	159	175	5
0 6 11	167	111	5
0 7 11	461	616	8
0 8 11	42	66	6
0 0 12	4272	4221	100
0 1 12	4096	4984	97
0 2 12	24	30	3
0 3 12	176	134	4
0 4 12	1360	1252	13
0 5 12	1648	1694	15
0 6 12	499	555	8
0 7 12	1325	1319	15
0 8 12	1133	1125	17
0 1 13	42	62	3
0 2 13	29	22	3
0 3 13	1434	1258	14
0 4 13	100	105	5
0 5 13	385	391	7
0 6 13	364	221	7

H K L	OBS	CALC	SIG
0 7 13	92	46	7
0 8 13	29	40	7
0 0 14	879	759	8
0 1 14	44	51	4
0 2 14	1140	731	8
0 3 14	1375	1254	10
0 4 14	528	505	5
0 5 14	563	420	6
0 6 14	437	423	6
0 7 14	691	709	11
0 8 14	167	256	8
0 1 15	252	122	5
0 2 15	1214	1011	11
0 3 15	1753	1561	16
0 4 15	495	437	6
0 5 15	1288	877	14
0 6 15	204	174	6
0 7 15	82	47	5
0 0 16	2281	1897	23
0 1 16	173	66	5
0 2 16	704	471	8
0 3 16	110	143	5
0 4 16	23	104	6
0 5 16	265	196	7
0 6 16	191	182	6
0 7 16	166	169	7
0 1 17	243	138	5
0 2 17	494	362	7
0 3 17	3217	2894	40
0 4 17	874	781	11
0 5 17	1032	1063	12
0 6 17	309	168	9
0 7 17	51	34	6
0 0 18	831	738	9
0 1 18	254	145	6
0 2 18	1506	1071	14
0 3 18	96	99	3
0 4 18	94	32	4
0 5 18	41	12	4
0 6 18	67	69	5
0 1 19	1392	1112	10
0 2 19	2	8	2
0 3 19	10	36	2
0 4 19	178	73	5
0 5 19	119	85	6
0 6 19	9	0	6
0 0 20	398	326	7
0 1 20	5190	4421	95
0 2 20	522	197	10
0 3 20	4	3	6
0 4 20	293	354	10
0 5 20	9	8	5
0 1 21	98	143	7
0 2 21	598	600	12
0 3 21	113	85	8
0 4 21	80	14	7
0 5 21	81	168	8
0 0 22	12	25	6
0 1 22	532	592	12
0 2 22	151	70	8
0 3 22	241	151	10

H K L	OBS	CALC	SIG
0 4 22	80	33	9
0 0 24	57	62	6
2 0 0	1367	1598	23
4 0 0	2488	2737	38
6 0 0	167	54	3
8 0 0	3518	3631	49
1 0 1	952	10	45
2 0 1	6362	11592	536
3 0 1	21	27	2
4 0 1	17	45	2
5 0 1	106	166	3
6 0 1	45	24	4
7 0 1	130	168	4
8 0 1	19	1	5
9 0 1	5	5	4
0 0 2	11326	6853	56
1 0 2	93	58	4
2 0 2	280	364	3
3 0 2	113	184	2
4 0 2	1609	1676	17
5 0 2	42	69	2
6 0 2	1493	1696	14
7 0 2	128	206	4
8 0 2	1286	1392	17
9 0 2	21	11	4
1 0 3	113	121	3
2 0 3	9793	17081	125
3 0 3	297	116	3
4 0 3	213	234	4
5 0 3	133	122	3
6 0 3	3819	4311	62
7 0 3	156	99	6
8 0 3	1399	1354	16
9 0 3	47	82	8
0 0 4	3104	4707	139
1 0 4	104	81	4
2 0 4	884	864	9
3 0 4	80	71	2
4 0 4	5445	7901	167
5 0 4	96	16	3
6 0 4	312	235	4
7 0 4	179	180	6
8 0 4	355	449	11
9 0 4	10	0	7
1 0 5	1373	1621	25
2 0 5	1611	1657	21
3 0 5	114	103	3
4 0 5	2423	2581	32
5 0 5	83	70	3
6 0 5	51	83	4
7 0 5	191	131	6
8 0 5	294	281	11
9 0 5	5	1	5
0 0 6	2714	3354	76
1 0 6	856	841	8
2 0 6	104	120	3
3 0 6	51	10	3
4 0 6	3827	4521	75
5 0 6	184	261	4
6 0 6	6253	8767	159
7 0 6	251	191	6

H K L	OBS	CALC	SIG
8 0 6	1345	1197	18
9 0 6	10	54	5
1 0 7	142	134	3
2 0 7	675	781	8
3 0 7	550	419	5
4 0 7	1819	2159	19
5 0 7	407	233	5
6 0 7	360	324	6
7 0 7	239	447	6
8 0 7	591	664	12
0 0 8	30	4	2
1 0 8	1175	1395	12
2 0 8	3037	3717	54
3 0 8	36	9	3
4 0 8	32	76	3
5 0 8	447	437	6
6 0 8	1910	1100	10
7 0 8	101	149	5
8 0 8	63	31	9
1 0 9	96	108	3
2 0 9	2808	3162	47
3 0 9	7	1	4
4 0 9	1676	1861	19
5 0 9	136	171	5
6 0 9	1775	1280	18
7 0 9	24	99	6
8 0 9	519	750	17
0 0 10	73	5	3
1 0 10	85	106	3
2 0 10	5776	7934	187
3 0 10	2933	2761	43
4 0 10	1401	1221	13
5 0 10	333	209	5
6 0 10	81	150	5
7 0 10	15	0	7
8 0 10	455	290	16
1 0 11	333	365	4
2 0 11	1139	1096	10
3 0 11	970	984	8
4 0 11	963	1073	9
5 0 11	1102	1003	10
6 0 11	264	300	7
7 0 11	875	945	15
8 0 11	281	322	13
0 0 12	3987	4221	83
1 0 12	700	507	7
2 0 12	507	511	5
3 0 12	154	63	4
4 0 12	1978	1809	19
5 0 12	704	619	8
6 0 12	851	685	11
7 0 12	30	0	6
8 0 12	157	54	14
1 0 13	425	503	5
2 0 13	2335	2470	27
3 0 13	1191	1423	10
4 0 13	227	352	5
5 0 13	675	645	8
6 0 13	889	631	13
7 0 13	122	149	7

H K L	OBS	CALC	SIG
0 0 14	781	759	7
1 0 14	13	8	3
2 0 14	45	82	4
3 0 14	386	520	4
4 0 14	359	387	4
5 0 14	2957	2497	35
6 0 14	421	498	8
7 0 14	159	202	7
1 0 15	1970	1762	19
2 0 15	779	706	7
3 0 15	1241	1075	9
4 0 15	733	516	7
5 0 15	101	141	4
6 0 15	92	72	5
7 0 15	138	30	7
0 0 16	2057	1897	19
1 0 16	3	5	2
2 0 16	42	0	4
3 0 16	790	979	9
4 0 16	1567	1696	16
5 0 16	18	2	5
6 0 16	29	1	5
7 0 16	78	56	7
1 0 17	1024	881	10
2 0 17	367	290	6
3 0 17	1395	1378	16
4 0 17	10	0	8
5 0 17	678	804	11
6 0 17	32	13	6
0 0 18	731	738	8
1 0 18	2236	1925	21
2 0 18	26	1	6
3 0 18	22	8	5
4 0 18	112	148	7
5 0 18	9	45	8
6 0 18	9	9	5
1 0 19	29	28	4
2 0 19	178	235	6
3 0 19	97	13	6
4 0 19	5	71	5
5 0 19	54	1	8
0 0 20	344	326	7
1 0 20	1955	2050	18
2 0 20	51	44	4
3 0 20	292	218	7
4 0 20	20	6	4
5 0 20	9	31	5
1 0 21	471	296	9
2 0 21	134	113	6
3 0 21	949	1010	12
4 0 21	125	114	7
0 0 22	11	25	8
1 0 22	18	15	6
2 0 22	13	32	5
3 0 22	1844	1085	25
0 0 24	53	62	9

APPENDICE IV - FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES, POUR LE COMPOSE $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$, DANS LE CAS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

H	K	L	Y(OBS)	Y(CALC)	H	K	L	Y(OBS)	Y(CALC)	H	K	L	Y(OBS)	Y(CALC)
1	1	0	9.0	9.3	-12	0	2	162.9	132.1	-1	3	1	220.1	237.5
3	1	0	36.0	45.0	-10	0	2	245.5	305.4	1	3	1	240.2	301.7
5	1	0	60.4	70.1	-8	0	2	217.1	240.5	3	3	1	203.0	198.8
7	1	0	16.9	3.7	-6	0	2	331.1	404.4	5	3	1	254.2	230.3
9	1	0	36.4	30.9	-4	0	2	260.8	286.0	7	3	1	244.6	226.6
11	1	0	22.9	20.8	-2	0	2	263.6	300.2	9	3	1	254.1	250.6
13	1	0	39.1	39.9	0	0	2	80.8	33.8	11	3	1	209.1	204.6
15	1	0	27.1	7.6	2	0	2	267.0	287.0	-20	4	1	12.5	21.5
17	1	0	26.1	22.2	4	0	2	275.9	288.2	-18	4	1	20.3	21.1
19	1	0	22.2	25.6	6	0	2	392.4	361.4	-16	4	1	24.5	15.3
0	2	0	303.1	351.6	8	0	2	352.3	264.3	-14	4	1	26.3	30.6
2	2	0	244.0	291.0	10	0	2	424.0	277.8	-12	4	1	26.3	12.3
4	2	0	244.8	279.8	-20	0	4	69.5	171.3	-10	4	1	38.2	34.0
6	2	0	214.3	211.1	-18	0	4	87.4	145.8	-8	4	1	72.1	52.7
8	2	0	229.7	249.3	-16	0	4	125.2	217.5	-6	4	1	21.4	9.7
10	2	0	195.1	216.8	-14	0	4	155.2	196.3	-4	4	1	88.1	54.5
12	2	0	202.3	240.7	-12	0	4	168.0	204.0	-2	4	1	88.4	60.8
14	2	0	196.5	192.4	-10	0	4	148.8	163.7	0	4	1	19.1	15.4
16	2	0	206.6	204.7	-8	0	4	230.9	237.9	2	4	1	102.3	71.1
18	2	0	122.3	160.4	-6	0	4	180.5	123.3	4	4	1	73.2	45.6
20	2	0	102.6	173.9	-4	0	4	247.1	215.7	6	4	1	22.4	9.1
1	3	0	101.0	66.8	-2	0	4	201.8	212.0	8	4	1	103.9	54.9
3	3	0	131.9	115.4	0	0	4	461.6	351.6	10	4	1	25.8	27.7
5	3	0	26.0	16.3	2	0	4	310.1	222.3	12	4	1	26.6	11.7
7	3	0	87.7	66.0	4	0	4	364.2	268.2	-19	5	1	82.4	172.2
9	3	0	67.3	72.6	6	0	4	199.6	130.9	-17	5	1	154.7	212.3
11	3	0	25.1	7.5	8	0	4	229.8	169.2	-15	5	1	157.5	167.4
13	3	0	79.0	76.0	10	0	4	202.7	142.6	-13	5	1	171.7	167.6
15	3	0	26.9	29.7	-16	0	6	54.6	129.2	-11	5	1	159.5	136.9
17	3	0	24.5	14.5	-14	0	6	66.3	164.0	-9	5	1	246.6	192.5
19	3	0	27.3	50.7	-12	0	6	104.4	131.1	-7	5	1	270.9	202.2
0	4	0	247.6	155.5	-10	0	6	166.5	203.4	-5	5	1	377.7	297.7
2	4	0	267.4	207.8	-8	0	6	189.6	163.7	-3	5	1	333.6	241.6
4	4	0	306.4	278.4	-6	0	6	229.8	252.9	-1	5	1	339.0	263.8
6	4	0	264.4	263.6	-4	0	6	212.8	193.4	1	5	1	278.1	196.8
8	4	0	282.1	277.0	-2	0	6	212.4	202.8	3	5	1	269.3	264.6
10	4	0	187.2	220.4	0	0	6	165.9	117.9	5	5	1	225.7	145.3
12	4	0	129.5	169.1	2	0	6	204.6	172.4	7	5	1	295.2	216.6
14	4	0	133.1	159.0	4	0	6	179.1	132.4	9	5	1	272.0	200.0
16	4	0	132.2	162.4	6	0	6	266.4	219.1	11	5	1	295.6	241.7
18	4	0	100.3	150.2	8	0	6	220.3	181.7	13	5	1	263.3	201.5
1	5	0	36.9	23.2	-18	0	-2	132.9	179.6	-16	6	1	17.7	24.0
3	5	0	32.7	13.5	-16	0	-2	142.3	132.6	-14	6	1	31.5	6.4
5	5	0	50.2	45.6	-14	0	-2	181.0	192.8	-12	6	1	25.0	36.6
7	5	0	71.8	40.2	-12	0	-2	146.0	136.7	-10	6	1	80.5	36.2
9	5	0	26.6	13.0	-16	0	-4	104.4	195.3	-8	6	1	26.6	6.9
11	5	0	27.1	16.9	-14	0	-4	132.7	163.4	-6	6	1	92.0	41.0
13	5	0	26.3	18.3	-12	0	-4	175.8	223.1	-4	6	1	25.7	7.3
15	5	0	33.4	18.9	-10	0	-6	131.1	189.9	-2	6	1	25.4	7.1
17	5	0	18.9	21.6	-21	1	1	86.2	141.9	0	6	1	124.0	73.0
0	6	0	224.5	135.8	-19	1	1	123.1	165.7	2	6	1	25.5	9.9
2	6	0	310.9	209.9	-17	1	1	127.7	121.1	4	6	1	26.0	17.1
4	6	0	243.1	193.8	-15	1	1	227.4	221.7	6	6	1	64.8	36.4
6	6	0	300.7	269.0	-13	1	1	228.9	224.5	8	6	1	26.6	12.8
8	6	0	182.1	197.1	-11	1	1	277.1	308.2	10	6	1	36.4	33.8
10	6	0	179.8	208.1	-9	1	1	229.3	247.8	12	6	1	80.2	32.3
12	6	0	110.6	143.7	-7	1	1	240.5	294.0	-15	7	1	112.3	143.2
14	6	0	126.5	172.3	-5	1	1	101.8	135.1	-13	7	1	166.0	177.4
16	6	0	87.3	135.9	-3	1	1	178.4	291.1	-11	7	1	154.7	137.8
1	7	0	27.1	18.2	-1	1	1	137.4	237.1	-9	7	1	255.5	204.8
3	7	0	27.1	25.6	1	1	1	100.4	334.3	-7	7	1	237.5	176.0
5	7	0	44.1	44.8	3	1	1	178.2	218.2	-5	7	1	314.7	269.0
7	7	0	26.5	1.8	5	1	1	258.8	391.4	-3	7	1	242.7	169.0
9	7	0	25.2	13.6	7	1	1	227.6	223.5	-1	7	1	330.9	218.1
11	7	0	42.0	35.9	9	1	1	256.8	254.8	1	7	1	242.8	163.6
13	7	0	19.2	17.5	-20	2	1	19.0	27.9	3	7	1	330.1	219.5
0	8	0	248.7	176.2	-18	2	1	50.2	25.6	5	7	1	234.9	168.5
2	8	0	272.8	209.5	-16	2	1	20.3	8.5	7	7	1	202.3	188.5
4	8	0	188.8	150.9	-14	2	1	85.4	60.9	9	7	1	173.7	151.3
6	8	0	193.0	193.8	-12	2	1	24.2	15.9	11	7	1	254.5	198.5
8	8	0	117.5	130.8	-10	2	1	21.5	11.2	-12	8	1	27.2	8.2
10	8	0	133.5	171.4	-8	2	1	67.3	99.0	-10	8	1	19.0	5.4
12	8	0	92.1	146.9	-6	2	1	16.4	18.3	-8	8	1	58.6	27.3
1	9	0	20.5	6.9	-4	2	1	106.6	120.2	-6	8	1	52.1	27.0
3	9	0	28.1	14.2	-2	2	1	86.0	109.2	-4	8	1	44.3	18.1
5	9	0	18.5	7.3	0	2	1	64.2	117.3	-2	8	1	24.7	26.0
-2	0	0	244.6	279.4	2	2	1	80.3	106.1	0	8	1	51.7	30.1
-4	0	0	326.3	306.2	4	2	1	83.4	79.0	2	8	1	66.5	32.7
-6	0	0	140.0	122.4	6	2	1	17.8	12.8	4	8	1	33.7	12.8
-8	0	0	286.0	239.3	8	2	1	105.0	110.6	6	8	1	22.4	25.8
-10	0	0	197.2	163.2	10	2	1	23.2	9.7	8	8	1	35.1	28.9
-12	0	0	332.8	314.8	-21	3	1	63.1	149.2	10	8	1	16.8	1.1
-14	0	0	224.1	204.6	-19	3	1	137.7	183.3	-9	9	1	107.9	190.9
-16	0	0	253.1	236.3	-17	3	1	153.1	186.1	-7	9	1	126.6	141.8
-18	0	0	142.9	160.2	-15	3	1	161.2	200.3	-5	9	1	159.3	159.4
-20	0	0	117.9	175.7	-13	3	1	159.6	176.2	-3	9	1	140.8	120.7
-22	0	2	70.6	203.1	-11	3	1	191.5	223.2	-1	9	1	194.0	174.4
-20	0	2	119.8	155.4	-9	3	1	179.0	188.1	1	9	1	163.3	152.4
-18	0	2	131.7	200.4	-7	3	1	229.5	254.7	3	9	1	209.6	207.8
-16	0	2	125.9	149.2	-5	3	1	261.1	274.8	5	9	1	152.5	165.8
-14	0	2	164.8	201.3	-3	3	1	290.7	310.6	7	9	1	124.6	177.8

APPENDICE V - FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES, POUR LE COMPOSE

$K_5[Au_5(CN)_{10}I_2]$, $2H_2O$, DANS LE CAS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X .

BIBLIOGRAPHIE

[1] - ANDERSON P.W. - Phys. Rev. 79, 350 (1950)

[2] - ARNDT U.W. et WILLIS B.T.M. - Single crystal diffractometry p.252, Cambridge at University Press (1966)

[3] - ATOJI M., RICHARDSON J.M. et RUNDLE R.E. - Am. Chem. Soc. 79, 3017 (1957)

[4] - BACON G.E. - Neutron Diffraction p.22, 28, 57, Oxford at the Clarendon Press (1955)

[5] - BACON G.E. et PEASE R.S. - Proc. Roy. Soc. A, 220, 397 (1953)

[6] - BACON G.E. et LOWDE R.D. - Acta Cryst. 1, 303 (1948)

[7] - BACON G.E. et CURRY W.A. - Proc. Roy. Soc. A, 226, 95 (1962)

[8] - BAUR W.H. - Acta Cryst. 17, 863 (1964)

[9] - BERENBLYUM S.A.,BURAVOV L.I., KHIDEKEL M.D., SHCHEGOLEV I.F. et YAKIMOV - JETP Letters 13, 440 (1971)

[10] - BERTINOTTI A. - Thèse, Paris (1965)

[11] - BERTINOTTI C. et BERTINOTTI A. - Acta Cryst. B26, 422 (1970)

[12] - BERTINOTTI C. et BERTINOTTI A. - Comptes-Rendus 273, 33 (1971)

[13] - BERTINOTTI C. et BERTINOTTI A. - Acta Cryst. B28, 2635 (1972)

[14] - BIBIAN F. - Colloque sur les calculs cristallographiques, Grenoble (1965)

[15] - BIBIAN F. - Thèse, Nancy (1966)

[16] - BOZORTH R.M. et PAULING L. - Phys. Rev. 39, 537 (1932)

[17] - BRASSEUR H. et RASSENFOSSE A. - Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 8, 24 (1939)

[18] - BRIGANDO J. - Bull. Soc. Chim. France 1, 503 (1957)

[19] - BURBANK R.D. - Inorg. Chem. 5, 1491 (1966)

[20] - BUSING W.R. et LEVY A. - Acta Cryst. 10, 180 (1957)

[21] - BUSING W.R. et coll. - Worldlist of crystallographic Computer Programms, XLFS 389 (1966)

[22] - CHIDANBARAM R., SIQUEIRA A. et SIKKA S.A. - J. Chem. Phys. 41, 3616 (1964)

[23] - CLARK E.S., TEMPLETON D.H. et MACGILLAVRY C.H. - Acta Cryst. 11, 284 (1958)

[24] - COHEN J.A. et DAVIDSON N. - J. Am. Chem. Soc. 73, 1955 (1951)

[25] - COLLMAN J.P. - J. Polymer Sc. Part C, 29, 137 (1970)

[26] - COOPER M.J. et ROUSE K.D. - Dans Thermal Neutron Diffraction (Ed. Willis) Oxford University Press, (1970)

[27] - CRAVEN B.M. et HALL D. - Acta Cryst. 21, 177 (1966)

[28] - EDWARDS A.J. et JONES G.R. - J. Chem. Soc. (A) 1936 (1969)

[29] - EINSTEIN F.W.B., RAO P.R., TROTTER J. et BARLETT N. - J. Chem. Soc. (A) 478 (1967)

[30] - ELLIOTT N. - J. Chem. Phys. 2, 419 (1934)

[31] - ELLIOTT N. et PAULING L. - J. Am. Chem. Soc. 60, 1848 (1938)

[32] - FERARRI A. et CECCONI R. - Gazz. Chim Ital. 72, 170 (1942)

[33] - FERARRI A. et TANI M.E. - Gazz. Chim. Ital. 89, 502 (1959)

[34] - GANGOPADHAYAY A.K. et CHAKRAVORTY A. - J. Chem. Phys. 35, 2206 (1961)

[35] - GMELINS - Handbuch der Anorganischen Chemie, 62, 745 (1954)
WEINHEIN : Verlag Chemie

[36] - GODYKI L.E. et RUNDLE R.E. - Acta Cryst. 6, 487 (1953)

[37] - GUPTA S. - Naturwissenschaften, 9, 442 (1968)

[38] - HAMILTON W.C. - Phys. Rev. 110, 1050 (1958)

[39] - HAMILTON W.C. - Acta Cryst. 10, 629 (1957)

[40] - HAMILTON W.C. - World list of Crystallographic Computer Programs ESAF 225, calculates and secondary ext. corrections for arbitrarily shaped crystals (1960)

[41] - HAMILTON W.C. - Structural chemistry and Molecular Biology p.466, San Francisco , London : FREEMAN (1968)

[42] - HARRIS C.M. et NYHOLM R.S. - J. Chem. Soc. , 63 (1957)

[43] - HEIKES R.R. et JOHNSTON W.D. - J. Chem. Phys. 26, 582 (1957)

[44] - HOFMANN K.A. et HOSCHELE K. - Ber. Deut. Chem. GES, 48, 20 (1915)

[45] - International Tables of X-rays crystallography vol.III p.276

[46] - JAMES R.W. - The optical principles of the diffraction of X-rays p.290 London-Bell(1950)

[47] - JANCOVICI B. - J. Physique 32, suppl. n° 10 p. C5a-185 (1971)

[48] - JONES L.H. - Inorg. Chem. 3, 1581 (1964)

[49] - JONES L.H. - J. Chem. Phys. 43, 594 (1965)

[50] - JONES L.H. et KRESSIN I.K. - J. Chem. Phys. 43, 3956 (1965)

[51] - JONKER G.H. et Van SANTAN J.H. - Physica 16, 337 (1950)

[52] - JONKER G.H. et Van SANTAN J.H. - Physica 16, 559 (1950)

[53] - KUSE D. et ZELLER H.R. - Phys. Rev. Letters 27,1060 (1971)

[54] - KROGMAN K. - Augew. internat. edit., 8, 35 (1969)

[55] - KROGMAN K. et STEPHAN D. - Z. anorg. allg. Chem. 362, 290 (1968)

[56] - KROGMAN K. et HAUSEN H.D. - Z. anorg. allg. Chem. 358, 67 (1968)

[57] - KRUSE F.H. - Acta Cryst. 16, 105 (1963)

[58] - LANGLET G.A. - J. Appl. Cryst. 5, 66 (1972)

[59] - LAURENCE J.L. - Acta Cryst. A28, 400 (1972)

[60] - LAWTON S.L., ROHRBAUGH W.J. et KOKOTAILO G.T. - Collected abstracts S.78 Ninth International Congress of Crystallography (1972)

[61] - MASON R.W.,III et GRAY H.B. - Inorg Chem. 7, 55 (1968)

[62] - MATTES R. et KROGMAN K. - Z. Anorg allg. Chem. 332, 247 (1964)

[63] - MILLER J.E. - J. Chem. Soc. , 4452 (1961)

[64] - MILLER J.E. - J. Chem. Soc. , 713 (1965)

[65] - MINOT M.J. et PERLSTEIN J.H. - Phys. Rev. Letters 26, 371 (1970)

[66] - MONTEITH L.K., BALLARD L.F. et PITT C.G. et KLEIN B.K., SLIFKIN L.M. et COLLMAN J.P. - Solid State Comm. 6, 301 (1968)

[67] - MOTT N.F. - Nuov. Cim.[10], 7 suppl., 312 (1958)

[68] - PASCAL P. - Nouveau traité de chimie minérale, T.III p.800, Masson et Cie. Paris (1957)

[69] - PETERSON S.W. et LEVY H.A. - J. Chem. Phys. 26, 220 (1957)

[70] - PICCININ A. et TOUSSAINT J. - Bull. Soc. Roy. Sc. Liège, 3-4, 122 (1967)

[71] - PITT C.G., MONTEITH L.K., BALLARD L.F., COLLMAN J.P., MORROW J.C., ROPER W.R., et ULKU D. - J. Amer. Chem. Soc. 88, 4286 (1966)

[72] - ROBIN M.B. - Inorg. Chem. 1, 337 (1962)

[73] - ROBIN M.B. - Unpublished results (1962)

[74] - ROBIN M.B. et DAY P. - Adv. Inorg. Chem. and Radioch. 10, 247 (1967)

[75] - ROSENZWEIG A. et Don CROMER T. - Acta Cryst. 12, 709 (1959)

[76] - RUDORFF W., SCHWARZ H.G. et WALTER M.Z. - Anorg. Chem. 269, 141 (1952)

[77] - RUDORFF W., STOSSEL A. et SCHMIDT V. - Z. Anorg. Allg. Chem. 357,264(1968)

[78] - RUNDLE R.E. - J. Amer. Chem. Soc. 76, 3101 (1954)

[79] - SIMON A. et Von SCHERING H.G. - J. less Common metals 11, 31 (1966)

[80] - SMITH J.H., JONES L.H., KRESSIN I.K. et PENNEMAN R.A. - Inorg. Chem 4, 369 (1965)

[81] - THOMAS T.W. et UNDERHILL A.E. - J. Chem. Soc. A3, 512 (1971)

[82] - TOURNARIE M. - Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 81, 278 (1958)

[83] - TOURNARIE M. - World list of crystallographic computer programs (Programme n° 7025 (SPSRM 307C))(1966)

[84] - TOURNARIE M. - J. de Physique 30, 787 (1969)

[85] - TOURNARIE M. - Séparation des composantes de multiplets mal résolus, Programme SPSRM 388 (1966)

[86] - TOURNARIE M. - Actes du 7ème Congrès International de Cristallographie, Moscou p.A235 (1966)

[87] - TOURNARIE M. - Détermination des coefficients d'extinction dans les cristaux absorbants de tailles différentes - Programme SPSRM 321A

[88] - TROUGHTON P.G.H. - "Practical Experience in working with a SIEMENS automatic single-crystal diffractometer" SIEMENS REVIEW

[89] - UENTEN H.M. - Thèse non publiée, Liège (1958)

[90] - WELLS H.L. - Amer. J. Sci. 3, 417 (1922)

[91] - WERNER A.Z. - Anorg. allg. Chem. 12, 46 (1896)

[92] - WILLIAMS J.S. et PETERSON S.W. - J. Amer. Chem. Soc. 3, 776 (1969)

[93] - WOLFFRAM H. - Dissertation, Konigsberg (1900)

[94] - YAMADA S. et TSUCHIDA R. - Ann. Rept. Sci. Works, Fac. Sci. Osaka Univ. 4, 79 (1956)

[95] - YAMADA S. et TSUCHIDA R. - Bull. Chem. Soc. Japan 29, 421 (1956)

[96] - YAMADA S. et TSUCHIDA R. - Bull. Chem. Soc. Japan 29, 894 (1956)

[97] - YAMADA S. - Essays in coordination chemistry p.145 (1964)

[98] - ZACHARIASEN W.H. - Theory of X-ray diffraction in crystals, New York : Wilex (1945)

[99] - ZACHARIASEN W.H. - Acta Cryst. 23, 558 (1967)

[100] - ZENER C. - Phys. Rev. 82, 403 (1951)

[101] - ZHDANOV G.S. et SHUGAME E.A. - J. Phys. Chem. 19, 433 (1945)

LEGENDES DES FIGURES

Figure 1 - Découpage de la section droite du cristal en N mailles élémentaires de surface $\Delta n \times \Delta m$.

Figure 2 - Cas Laue

Figure 3 - Symétrie du groupe plan p 2 g g et représentation de Patterson

Figure 4 - Projection P(yz) de la fonction de Patterson le long de la direction $\vec{a}$. Lignes de niveaux arbitraires ; en pointillé ligne zéro

Figure 5 - Projection P(xz) de la fonction de Patterson le long de la direction $\vec{b}$. Lignes de niveaux arbitraires ; en pointillé ligne zéro

Figure 6 - Variation du coefficient $E_s = I_{obs}/I_{cal}$, pour divers angles de Bragg, en fonction de la distribution des domaines mosaïques dans un échantillon cylindrique ; d'après Hamilton[39]

Figure 7 - Effets de forme et de position du cristal sur le phénomène d'extinction secondaire. Tous les échantillons ont pour section droite une surface équivalente à celle d'un cylindrique de 0,5 cm de diamètre. Les rectangles ont pour rapport b/a des côtés 4/1, 2/1, 1/1, 1/2 et 1/4. Les flèches indiquent la direction des faisceaux incident et diffracté et les nombres en dessous de chacun des cristaux correspondent aux valeurs de $E_s = I_{obs}/I_{cal}$. D'après Hamilton[39]

Figure 8 - Schéma des diverses étapes des calculs de corrections d'absorption et d'extinction secondaire

Figure 9 - Valeurs expérimentales et résultats, après avoir corrigé l'absorption et l'extinction secondaire, pour les échantillons orientés selon la direction [100] :

—·— courbe des observations $\quad Y = \dfrac{I_{obs} \text{ du cristal I}}{i_{obs} \text{ du "petit cristal"}}$

• variation linéaire $\quad I_{réelle} = K_{[100]} \cdot i_{réelle}$

Figure 10 - Valeurs expérimentales et résultats, après avoir corrigé l'absorption et l'extinction secondaire, pour les échantillons orientés selon la direction [010] :

$-\dot{|}-$ courbe des observations $\quad Y = \dfrac{I_{obs} \text{ de cristal II}}{i_{obs} \text{ du "petit cristal"}}$

• variation linéaire $\quad I_{réelle} = K_{[010]} \cdot i_{réelle}$

Figure 11 - Intensités, avant et après corrections des effets d'absorption et d'extinction secondaire, pour la rangée commune [ooℓ] des échantillons I et II.

Figure 12 - Densité de pouvoir diffusant de neutrons projetée suivant [100]

Figure 13 - Densité de pouvoir diffusant des neutrons projetée suivant [010]

Figure 14 - Série-différence, projetée suivant [100], destinée à vérifier le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire ; les phases des facteurs de structure ont été calculées en omettant les atomes d'oxygène et d'hydrogène

Figure 15 - Projection P(xy) de la fonction de Patterson le long de la direction $\vec{c}$. Lignes de niveaux arbitraires ; en pointillé ligne zéro

Figure 16 - Projection de la densité électronique le long de la direction $\vec{b}$; ligne zéro en pointillé

Figure 17 - Projection de la densité électronique le long de la direction $\vec{c}$; ligne zéro en pointillé

Figure 18 - Profil de la réflexion 0 0 11 . Enregistrement en fente fine ; $\theta = 70^{\circ}92$ pour K_{α_1} . L'ordonnée est N : nombre d'impulsions, mesurées durant un temps constant Δt, intégré pendant le déplacement angulaire de $0,02^{\circ}$

Figure 19 - Projection P(xz) de la fonction de Patterson le long de la direction $\vec{b}$. Le pic à l'origine a pour valeur 999 ; chaque ligne de niveaux représente 50 électrons/Å^2

Figure 20 - Coupe de la fonction de Patterson à trois dimensions en z = 0. Le pic à l'origine a pour valeur 999 ; chaque ligne de niveaux représenté 50 électrons/$Å^3$. Ligne zéro en pointillé

Figure 21 - Superposition des sections de la densité électronique à trois-dimensions effectuée parallèlement au plan (001). Les atomes d'or et d'iode sont ceux de la densité électronique totale. Les autres atomes sont ceux relevés à partir de la série différence où l'on a sonstrait les atomes lourds Au et I. L'atome de potassium en 0,0,1/2 a été omis. Les niveaux sont arbitraires

Figure 22 - a) Schéma de la structure projetée le long de [100]
b) Schéma de la structure projetée le long de [010]

Figure 23 - Enchaînement des ions tétracyanés le long de la direction $\vec{a}$. L'atome de potassium a été omis

Figure 24 - a) Schéma de la structure projetée le long de [010]
b) Schéma de la structure projetée le long de [001]

Figure 25 - Schéma de la structure projetée le long de [100]

Figure 26 - Coupe de la densité électronique en z = 0 montrant la répartition des atomes métalliques et l'interaction $Au^{I} \ldots I - Au^{III}$ dans le plan (001)

Figure 27 - Vue cavalière de la structure de $K[Au(CN)_4],H_2O$ représentée par le programme FIGATØM [58]

Figure 28 - Vue cavalière de la structure de $K[Au(CN)_2Cl_2],H_2O$ représentée par le programme FIGATØM [58]

Figure 29 - Vue cavalière de la structure de $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2], 2\,H_2O$ représentée par le programme FIGATØM [58]

Figure 30 - Structure de $K[AuF_4]$ d'après Edwards et Jones [28]

Figure 31 - Structure de $K[Au(CN)_2]$ d'après Rosenzweig et Cromer [75]

Figure 32 - Structure de $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$; cas a) entourage pour Au^{I}
cas b) entourage pour Au^{III}

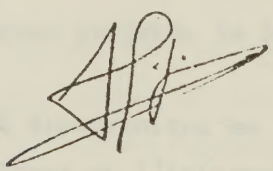
Figure 33 - Spectres infrarouge de $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2], 2H_2O$:

a) vibrations M - C

b) vibrations $-C\equiv N$

Figure 34 - Portion d'une chaîne infinie de la structure de $[Pt^{II}(NH_3)_2Br_2]$ $[Pt^{IV}(NH_3)_2Br_4]$.

Vu et approuvé

PARIS, le 16 février 1973

Le Président de l'Université de Paris VI